

電界および放電が
燃焼反応に及ぼす影響に関する研究

汐除 明

目次

第1章 諸論	1
1.1. 研究の背景	1
1.1.1. アンモニア直接燃焼	2
1.1.2. 超希薄燃焼	5
1.2. 電界・非平衡プラズマによる燃焼支援	5
1.2.1. 電界による火炎への影響	6
1.2.2. 非平衡プラズマ支援燃焼	7
1.3. モデリングによる数値計算	9
1.4. 本論文の目的および概要	11
参考文献	14
第2章 直流電界下におけるメタン・空気予混合気火炎の挙動	22
2.1. 緒言	22
2.2. 実験装置および手法	23
2.3. 結果と考察	26
2.3.1. 火炎概形	26
2.3.2. CH*自発光強度の軸方向分布	28
2.3.3. 電界強度に対する火炎位置の変化	29
2.3.4. 最大発光強度	30
2.3.1. 既燃ガスの発光スペクトル	32
2.4. 結言	33
参考文献	34
第3章 放電を加えたアンモニア予混合気の火炎伝播過程	36
3.1. 緒言	36
3.2. 計算モデルおよび手法	37
3.3. 計算結果および考察	43
3.3.1. 非平衡プラズマが層流燃焼速度に及ぼす影響	43
3.3.2. 予熱燃焼との比較	51
3.4. 結言	54
参考文献	55
第4章 放電によって生じた非平衡プラズマがアンモニアの着火遅れに与える影響	55
4.1. 緒言	55
4.2. 計算モデルおよび手法	56
4.3. 計算条件	57

4.3.1. プラズマ反応リスト	57
4.3.2. プラズマ反応解析および燃焼反応解析	59
4.4. $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{O}_2$ 混合気のプラズマ反応リスト	60
4.5. 計算結果および考察	66
4.5.1. 化学種組成の変化	66
4.5.2. 着火遅れ時間の低減	69
4.5.3. 着火遅れ時間に対する電界の印加終了後の組成の感度解析	70
4.5.4. O 原子と H 原子の生成の反応経路	71
4.5.5. NO 生成濃度	73
4.6. 結言	74
参考文献	75
第 5 章 繰り返しパルス放電による点火過程	77
5.1 緒言	77
5.2 計算モデルおよび手法	78
5.3 計算結果および考察	81
5.3.1 着火遅れ時間の放電回数依存性	81
5.3.2 着火遅れ時間の放電周波数依存性	83
5.3.3 生成された O 原子の消費経路	85
5.3.4 CH_3O のループと CH_2O の生成	87
5.4 結言	89
参考文献	91
第 6 章 結 論	93
記号表	96
関連公表論文	98
付録	99
謝辞	104

第1章 諸 論

二酸化炭素の排出を削減するためには、燃焼機器の効率を向上するだけでなく、燃焼時に二酸化炭素を排出しない代替燃料への移行が必要となる。水素は、将来の燃料として有望視されているが、輸送・貯蔵に対して高圧・低温条件を必要とする。そのめ、水素を輸送・貯蔵するための適切な媒体が必要となる。水素を別の化学種に変換することで生成地から使用地まで輸送する「水素キャリア」の検討がなされており、アンモニアは有望な水素キャリアとして認識されている。一方で、アンモニアは直接燃料として利用できることから、アンモニアの直接燃焼技術の開発が行われているが、アンモニアの直接燃焼としての利用を実用化するためには、炭化水素系燃料と比較してNO_xの排出量が多いこと、層流燃焼速度が低く着火遅れ時間が長いなどの課題がある。また、火花点火式エンジンあるいは発電や推進のためのガスタービン燃焼器において、NO_xを低減しながら熱効率を向上する手法として超希薄燃焼が注目されている。超希薄燃焼を実現するための課題は燃焼不安定性があり、優れた火炎安定化手法の開発が望まれている。

近年、新しい燃焼手法として電界および非平衡プラズマを用いた燃焼支援が注目されている。放電によって発生する非平衡プラズマによって化学反応的に燃焼を促進することが可能である一方で、電界では、イオンや電子に対して作用するクーロン力によって輸送過程に影響が及ぼされる。

本研究では、電界および非平衡プラズマを用いた燃焼の制御を対象とする。はじめに、電界を用いた制御の可能性を検討するために、電界が火炎伝播に与える影響を評価する。次に、放電によって発生する非平衡プラズマの化学反応の効果に注目し、層流燃焼速度や着火遅れ時間などの燃焼の評価指標に対する影響を検討する。最も基本的な一次元の平面予混合火炎伝播とゼロ次元の着火過程を対象として、放電により発生するプラズマの化学反応を考慮した反応モデルの構築を行う。まず本章では、エネルギー・環境問題に関する動向、およびアンモニア直接燃焼と超希薄燃焼の技術的課題、非平衡プラズマ支援燃焼の研究動向について述べた後、本研究の目的について示す。

1.1. 研究の背景

地球温暖化は人類の活動を起源とする二酸化炭素の排出によって進行している。二酸化炭素排出低減に向けた様々な検討がなされてきたにもかかわらず、地球温暖化の防止に向けた効果的な対策は見つかっていない。現在においても、世界の1次エネルギーの80%以上は二酸化炭素の排出を伴う石炭や石油、天然ガスなどの化石燃料の燃焼によって供給されている^[1]。近年では、化石燃料によって得られるエネルギー供給を、風力や太陽光といった再生可能エネルギーに置き換えることで二酸化炭素の排出量を実質ゼロにすることが目指されており、再生可能エネルギーに由来する発電量はこの20年で大きく増加している。

しかしながら、再生可能エネルギーに由来する 1 次エネルギー供給は全体の 10%にも満たない^[2]。また、風力や太陽光発電の特性として、日照時間や風速などの気象条件に由来した発電量の変動が存在している^[3]。一般に、電力供給では供給量と消費量のバランスを一定に保たなければならず、急激な発電量の変動による不足や余剰が発生した時には、大規模な停電が発生するおそれがある。そこで、発電量の変動が大きい再生可能エネルギーを主要な電力供給源とするためには、電力の不足や余剰への対策が求められる。大容量の電力貯蔵技術や送配電設備の整備は考え得る一つの方向性だが、安定に稼働しながら出力の調整が容易な代替燃料を用いた火力発電の稼働が必要となる。

近年、水素と水素由来の燃料が二酸化炭素の実質排出量をゼロにするための代替燃料として注目されている^[4]。水素は水の電気分解から容易に製造できるため、再生可能エネルギーの余剰電力を水素に変換することが可能であり、生成された水素は燃料電池や火力発電などで利用できる。水素を燃料として用いた場合、燃焼時に二酸化炭素を排出しない。そのため、火力発電、工業炉や大型輸送機での水素の燃料使用によって、二酸化炭素排出量の低減が可能となる^[5]。

以上のように、水素は将来の燃料として有望視されている^[6]。再生可能エネルギー、原子力、天然ガス、石炭、石油などの多様な燃料が水素の製造に利用可能である^[7]。水素の燃焼利用についての研究は古くから行われてきており、レシプロエンジンやガスタービンエンジンなどで混焼・専焼する技術の実証試験は比較的早くから行われてきた。しかしながら、水素を輸送・貯蔵する上で重要となる体積ベースのエネルギー密度は、 -253°C に冷却して水素を液体にした場合でもガソリンの 4 分の 1 であり、長期間の保存も難しい。そのため、水素を輸送・貯蔵するための適切な媒体が見つかるまでは、水素を基盤とするエネルギーシステムの実現は現実的なアプローチとは言えない^[8]。そこで、水素の貯蔵効率に関する問題を解決する方法の一つとして、水素を異なる化学物質の形態で運搬することが注目されている。水素を運搬するための媒体を「水素キャリア」と呼び、シクロヘキサン^[9]や水素吸蔵合金^[10]、アンモニア^[11]が水素キャリアとして注目されている^[12]。

1.1.1. アンモニア直接燃焼

アンモニアは水素キャリアとして有望視^[13,14]されており、室温(25°C)、圧力 0.99 MPa で液化することが可能である^[15]。液化した状態では、アンモニアの体積当たりのエネルギー密度は液体の水素よりも高い。水素キャリアとしての利用に加えて、アンモニアもまたカーボンフリーな燃料として直接燃焼による利用が可能である。アンモニアからの水素の分離は吸熱反応であり、アンモニアの直接燃焼では水素の分離のための熱の投入や設備が不要となることから、火力発電や工業炉などでの利用が期待されている^[14]。

アンモニアの直接燃焼には、炭化水素系燃料と比較して窒素酸化物(NOx)の排出量が高いこと、層流燃焼速度が低く、着火遅れ時間が長いなどの問題がある^[16,17]。したがって、NOxの排出を抑制しながら、燃焼を促進する手法が必要となる。

アンモニアは分子式に窒素原子を含んでいる。そのため、アンモニアを燃焼させた際には水素火炎と比較して多くのNOxが生成される。燃焼時のNOx排出量を低下させることはアンモニア燃焼を実用化させるうえで重要となる。アンモニアは燃料成分中のN分を起源としたNOxであるFuel NOxの生成源であるだけでなく、NOx低減に有効な還元剤でもある。そのため、アンモニア空気予混合気の当量比を上昇させると、燃料過濃条件におけるアンモニアのNOx低減効果によってNOxの排出量は減少する。一方で、化学量論よりも多量に供給された燃料が余ることから、未燃アンモニアの排出量が増加する。したがって、NOxと未燃アンモニアが同時に低減される理想的な当量比条件が存在する^[14]。

アンモニア直接燃焼によるNOx生成量を低減するために実験と数値計算による研究が行われてきている。Hayakawaらは、大気圧下、酸素濃度16%の条件におけるアンモニア火炎からのNOx排出量が、当量比0.8の条件における500 ppmほどから、当量比1.1の条件において100 ppmまで減少することを報告した^[18]。またHayakawaらは、よどみ流れに形成されるアンモニア空気予混合火炎について、当量比0.9、圧力0.1MPaにおける生成ガス中のNOのモル分率が3500 ppmvであることを実験的に示した。NOのモル分率は予混合気の当量比と圧力を上昇させることによって減少することを示した^[19]。

アンモニアを燃料としたガスタービン燃焼器では、一段目に過濃条件かつ二段目で希薄条件を作り出すリッチ・リーン燃焼を用いることで、NOxと未燃アンモニアの排出量を同時に低減することが可能であると実験と数値計算によって示されている^[20,21]。Okaforらはリッチ・リーン燃焼プロセスを使用したアンモニア・マイクロガスタービンを用いて、NOx排出量42 ppmvとアンモニアの燃焼効率99.5%を達成した^[20]。Somarathneらは高圧二段燃焼における乱流非予混合CH₄/NH₃空気スワール火炎のラージ・エディ・シミュレーション(Large Eddy Simulation: LES)を行い、1段目の領域において1.3から1.4までの高い当量比を用いることで二段目でのNOの排出は300 ppmまで減少することが示された^[21]。これらの結果はアンモニア直接燃焼におけるNOx排出量の制御に対する技術的な可能性を示している。

次に、アンモニアを既存の燃焼装置において利用する際には、層流燃焼速度が既存の炭化水素系燃料と比較して非常に低いことが課題となる。室温・大気圧下で量論混合比のアンモニア空気予混合気の層流燃焼速度は6から8 cm/sであり^[22]、層流燃焼速度の最大値が40–50 cm/sとなる炭化水素系燃料の層流燃焼速度と比較して低く、既存の燃焼器では安定に火炎を形成することが難しい。したがって、アンモニアの燃焼速度を上昇させる必要がある。

酸素富加燃焼を用いることでアンモニアを燃料とした際の混合気の層流燃焼速度を上昇させることが可能である^[23,24]。武石らは酸素富化条件におけるアンモニア/酸素/窒素混合気の層流燃焼速度を計測し、酸素濃度28%の条件においてアンモニア/空気の層流燃焼速度と

比較して 3 倍の値を得ることが可能であることを示した^[23]。また、酸化剤の一部として H_2O_2 ^[25]と N_2O ^[26]を利用することによってもアンモニアを燃料とした際の混合気の層流燃焼速度を上昇させることが可能である。

アンモニアは水素キャリアであることから、燃焼の前にアンモニアを水素に分解することもまた有効な燃焼手法である。Lesmana らは常温・常圧において燃料中のアンモニアと水素の混合割合を変更することによって、一部分が分解されたアンモニアと空気の混合気を形成し、その層流燃焼速度を評価し、アンモニアの分解割合を 0 から 50%まで上昇させることによって、層流燃焼速度は 7.8 から 22.7 cm/s まで上昇することを示した^[27]。Li らは、アンモニア/空気火炎に対する水素添加の影響について層流燃焼速度を計測し、アンモニアの層流燃焼速度が実用可能な値まで上昇することを報告した^[28]。水素だけでなく、アンモニアを他の層流燃焼速度が高い燃料と混合することで、混合気の層流燃焼速度を顕著に上昇させることができる。アンモニアを CH_4 ^[29-32]、 H_2 ^[31,33]、 CO ^[31,34]、一酸化炭素と水素の合成ガス (Syngas)^[35,36]、ジメチルエーテル^[37,38]、ジエチルエーテル^[39]、ジメトキシメタン^[40]、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ^[41,42]などの燃料と混合することによる層流燃焼速度の上昇が報告されている。また、いずれの燃料においてもアンモニアに対する混合割合を増加させるにつれて層流燃焼速度は上昇した。

混合気の反応性を知るための重要な指標である着火遅れ時間についても、アンモニアは炭化水素系燃料と比較して長い。図 1-1 に燃焼反応の計算コードである CHEMKIN パッケージに含まれるゼロ次元の完全混合反応器 (SENKIN)^[43]を用いて得られた、アンモニアとメタン、プロパン、イソオクタン、*n*-ヘプタンの当量比 1.0、圧力 2.0 MPa の空気との混合気における着火遅れ時間の比較を示す。着火は温度上昇が最大となる時刻として定義している。詳細化学反応機構はアンモニアの酸化には Otomo ら^[44]、メタンとプロパンには Gri-mech 3.0^[45]、イソオクタンと *n*-ヘプタンには KUCRS (Knowledge-basing Utilities for Complex Reaction Systems)^[46,47]で生成した詳細化学反応機構を用いた。図 1-1 に示すように、アンモニアの着火遅れ時間は炭化水素系燃料と比較して長い。したがって、層流燃焼速度だけでなく着火遅れ時間の短縮も、実機での利用のためには必要となる。

以上のように水素・アンモニアの燃焼利用が期待されている。しかしながら、供給システムおよび発電設備の整備は長期的な計画で進展するため、2030 年の日本国内の 1 次エネルギーの供給についての計画では、水素・アンモニアを燃料とした 1 次エネルギーの供給は全体の 1%にとどまっており、液化天然ガスや石炭、石油などの化石燃料を利用した発電が 40%以上を占めている^[48]。したがって、化石燃料を使用した火力発電の利用を続けながら、現在使用している化石燃料を、二酸化炭素排出のない代替燃料に切り替えていくことが求められる。また、二酸化炭素回収・貯留技術などで回収した炭素を用いて水素をメタンに変換するメタネーションを行うことで、実質の排出量をゼロとしたままで既存の都市ガスインフラを使用した運用が可能となる^[49]。したがって、水素や水素ベースの代替燃料だけでなく、

炭化水素系燃料を用いた熱機関の効率向上のための燃焼手法も引き続き開発する必要がある。

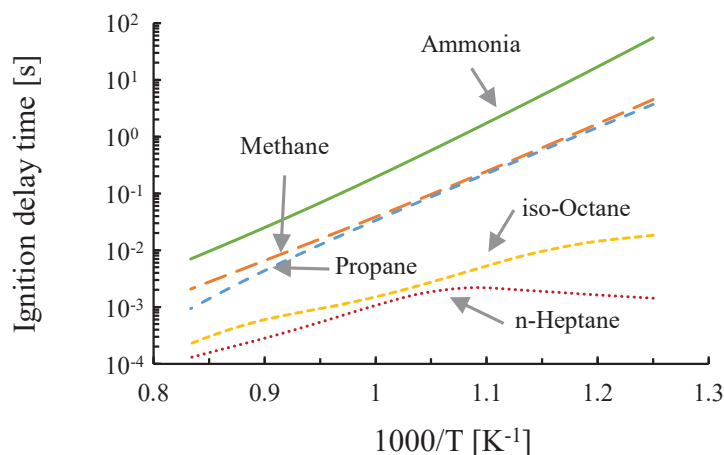


Fig. 1-1. Comparison of ignition delay times for various fuels at equivalence ratio of 1.0 and pressure of 2 MPa.

1.1.2. 超希薄燃焼

火花点火式エンジン^[50,51]や、発電や推進のためのガスタービン燃焼器^[52]において、NO_xを低減しながら熱効率を向上する手法として超希薄燃焼が注目されている。火花点火式エンジンの理論サイクルであるオットーサイクル、およびガスタービンの理論サイクルであるブレイトンサイクルにおいて、比熱比が増加する事によって理論熱効率が向上する。また、希薄燃焼による低い火炎温度のため、空気中の窒素分由来するサーマル NO_x の生成量を大幅に抑制することが可能となる。

希薄燃焼を実現する上での最も大きな課題は燃焼不安定性である。火花点火式エンジンの場合には、燃料希薄条件においてサイクル変動が大きくなり、ガスタービンの場合には燃焼不安定性に起因した振動や逆火による燃焼器の損傷につながる。したがって、優れた火炎安定化手法の開発が安定した超希薄燃焼の開発にとって重要である^[52]。火花点火式エンジンの場合には、点火のエネルギーを上昇させることによる安定化が可能である^[50]が、スパークプラグの損耗が課題となる。そこで、ごく短い時間で大きな電流を流すことによって、少ない投入エネルギーを維持しながら点火を安定化させる手法が求められている^[53]。

1.2. 電界・非平衡プラズマによる燃焼支援

近年、新しい燃焼手法として電界および非平衡プラズマを用いた燃焼支援が注目されている^[54-57]。電界はその強度がブレイクダウンの閾値を超えるかどうかによって、燃焼に対

して及ぼす影響が大きく異なる。電界強度がブレイクダウン閾値より上回る場合には、電子とイオンの指数関数的増加を伴う放電が発生する。放電初期の熱平衡に至る前の状態である非平衡プラズマを燃焼場に発生させることで、化学反動的に燃焼を促進することが可能である。一方で、電界強度がブレイクダウン閾値を下回る電界では、火炎の中に存在する荷電粒子に働くクーロン力が遠隔的に作用することで燃焼に影響を及ぼす。

1.2.1. 電界による火炎への影響

電界と火炎の関係は 1800 年代から研究されてきた^[57]。火炎は一部が電子とイオンに電離している熱平衡プラズマであり、火炎に対する強い電界は陽イオンと中性分子との衝突によって流動を引き起こし、陰極側に惹きつけられる^[58]だけでなく電子温度の増加、不安定性の増加、および煤の生成量の減少が報告されている。しかしながら、多くの現象論的な研究が行われているものの、電界が層流燃焼速度、およびイオン風、化学反応、熱に対してどのように影響を及ぼすかに対する知見は未だに確立していない^[59]。Bowser と Weinberg によって行われた、平面予混合バーナを用いた量論混合比のメタン/空気火炎の層流燃焼速度に対する電界の影響に関する実験的な研究では、層流燃焼速度は直流電界によって影響を受けないと結論付けられた^[60]。また、同論文において、極性の違いによって層流燃焼速度が 4% 上昇したものの、イオン風により発生した、バーナに向かう熱流束の増加によって燃焼速度を過大評価したと考察されている。異なる方法で熱流束を補正した平面予混合バーナにおいても、燃焼速度の増加は数%であったが、振動励起された状態の窒素が燃焼の化学反応に及ぼす影響が層流燃焼速度の上昇の理由として提案されている^[61]。

火炎伝播方向と電界の印加方向によっても得られる結果は大きく異なる。Tran らは環状対向流スロットバーナに形成される非予混合 edge-flame の火炎伝播に対する直流電界の影響を調べた^[62]。電界は edge-flame の火炎伝播方向に対して垂直に印加された。粒子画像速度流速測定法(Particle Image Velocimetry: PIV)で取得した未燃流速で補正された火炎伝播速度は、中程度の電界強度($-1.2 < E < 1.2$ kV/cm)では影響がないが、高い電界強度のときにはイオン風によるバーナ壁面への熱の集中輸送によって減少することを報告した。

また、層流燃焼速度の計測の主な対象となる火炎とは異なり、実機における火炎では火炎伸長による影響を受けている。球状伝播火炎や衝突流れに形成された火炎などの、伸長を受けた火炎に対する電界の効果についての研究も行われている。正負両極性において球状伝播火炎は電極に引き寄せられることが報告された^[63]。Ren らは、衝突流れに形成された火炎に対して電界を印加し^[64]、電圧が一定以上高くなると、火炎が平面形状からコーン形状に変形し、荷電粒子が火炎面に沿って移動することを報告した。

以上をまとめると、電界による層流燃焼速度の影響を理解するためには、通常層流燃焼速度のように温度、圧力、化学種組成だけでなく、電界強度、電界の方向、伸長率を含んだ火炎形状等のパラメータを整理した実験結果が必要になる。

一方で、近年の実験手法の進展によって、新しい知見が得られてきている。Parkらは対向流平面予混合火炎中に対するPIVによる速度計測によって、正負両極へ向かう双方向のイオン風の存在を報告し、負の電極へ向かうイオン風のみが発生するという従来の定説を覆した^[65]。これらの光学計測の発展により、電界が火炎伝播に対して及ぼす影響を明らかにできる可能性がある。

1.2.2. 非平衡プラズマ支援燃焼

非平衡プラズマ支援燃焼は、放電初期の熱平衡に至る前の状態である非平衡プラズマを燃焼場に発生させることによる燃焼促進手法である。プラズマとは、荷電粒子と中性粒子で構成される平均して中性の、集団的ふるまいをする状態である^[66]。分子やイオンから構成される重粒子と電子が同じ温度をとる状態である熱平衡プラズマに対して、重粒子に対して電子が高いエネルギーを持つ状態が非平衡プラズマと呼ばれる。非平衡プラズマを燃焼場に生成することで、低いガス温度を保ちながらも、電子やイオンに加えて、電子衝突反応により励起された分子を生成することが可能であり、早い速度で燃料や酸化剤を分解することによって燃焼を促進する^[54,67,68]。

たとえば、火花点火式エンジンにおいては、熱平衡プラズマの一種であるアーク放電が点火に利用されてきた^[69,70]。非平衡プラズマの形成においては、絶縁破壊電圧により発生した初期の放電をアーク放電へ移行させないことが重要となる^[71]。その方法として、金属電極間へ誘電体を挿入することにより誘電体上での電荷の蓄積によって受動的にアーク放電への移行を防ぐ誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharge: DBD) や、金属電極間へ印加する電圧波形により能動的にアーク放電への移行を防ぐナノ秒パルス放電 (Nanosecond Repetitively Pulsed Discharge: NRPD) が挙げられる。これらの放電手法によって、電極の過度な損耗を避けた確実な点火や、放電の繰返し周波数が高い状況における火炎核成長の促進などの相乗効果が期待されている^[72]。

Juらは、非平衡プラズマによる燃焼促進の経路を現象論的に考察し、熱と化学反応と輸送の三つの経路を通して燃焼に対して影響があるとしている^[54]。熱的な経路では、プラズマは温度を上昇させて、燃料の酸化を促進する。化学反応的な経路では、プラズマは高いエネルギーを持つ電子とイオンを生成し、さらに電子衝突による直接解離や解離性再結合、電氣的や振動励起された分子の衝突脱励起によってO原子やH原子とOHなどの活性なラジカルを生成する。くわえて、プラズマはオゾンなどの寿命の長い反応物やNOなどの触媒となる化学種を生成することが可能であり、燃料の低温での酸化を促進することが可能である。輸送的な経路については、プラズマは大きな燃料分子を小さな分子に分解することで燃料の拡散を強化する。さらに、プラズマによって生成されるイオン風や流体力学のおよびレイリー不安定性は局所の流速を変更し流れの乱流化と混合を促進する。三つの異なる促進経路はしばしば同時に発生し、非平衡プラズマ支援燃焼の主要なメカニズムの解明を難しく

している。したがって、促進経路の切り分けと最新の計測技術を伴った実験手法の構築がプラズマ支援燃焼の促進過程を理解するために最も重要となる。とくに、熱的な経路は予熱燃焼などを基にした既存の知見が存在するが、化学反動的、輸送的な効果を分離して理解することが重要となる。

非平衡プラズマによる放電では低いガス温度を保ちながらも電子やイオンに加えて、電子衝突反応により励起された分子を生成することが可能であり、速い速度で燃料や酸化剤を分解することによって燃焼を促進する。これらの特性により、消炎限界^[73,74]および希薄限界の拡大^[75]、燃焼速度の増加^[76,77]、着火遅れ時間の減少^[78]などが可能であり、燃焼の制御への応用が期待されている。

非平衡プラズマによる燃焼の制御を目的として、実機を模した環境での実験が行われている。ガスタービンエンジンを対象とした実験では、単発および連続のプラズマジェット^[79]や直流電界^[80]などの印加によって、希薄吹き飛び限界と希薄可燃限界を拡大することが示された。火花点火式エンジンにおいては、マイクロウェーブ放電^[81]やナノ秒パルス放電^[53,82]によって点火と火炎伝播過程における燃焼促進が示された。

実機における燃焼の制御では、ガソリンエンジンにおけるスロットルの開閉^[83]、ディーゼルエンジンの噴射量や噴射時期^[84]、ガスタービン燃焼器では流入する空気や燃料を供給するバルブの開閉などの人為的に変更可能な入力の変数を調整することで、火炎の位置や燃焼器内部の温度、有害排出物、輻射や対流による熱伝達などの出力となる制御量の調整が行われる。これらの燃焼の制御手法を確立するためには、変更可能な入力変数と出力となる力制御量との関係を明らかとすることが必要となる。実験によって入力変数と出力の制御量との関係を記録する方法が用いられてきたが、近年では電子制御可能な入力変数が増加しており、すべての組み合わせについて実験を行うためには膨大な時間を必要とするために難しい。そこで、制御対象となる現象について数理モデル化を行うことによる制御が行われている。制御の対象となる出力は実験装置に依存しているため、数理モデルを確立するためには実験装置・条件に依存しない評価指標を対象が必要となる。

(a) 着火遅れ時間

着火遅れ時間は混合気の濃度、圧力、温度で一意に決定され、実験装置や実験条件に依存しないことから、評価指標として用いられてきた。着火遅れ時間は、特定の温度、圧力、化学種組成を初期条件として、連鎖反応が進行して着火に至るまでの時間であり、衝撃波管や急速圧縮装置(Rapid Compression Machine: RCM)などの装置を用いて、対象となる混合気を急速に圧縮する事によって実験的に計測される。ディーゼルエンジンのような圧縮自着火を用いる機器だけでなく、スパーク放電などの熱平衡プラズマによる点火のしやすさの評価指標としても参照される。着火遅れ時間は化学反応の特性時間に依存していることから、これを理解するためには自着火に至るまでの連鎖反応の経路を詳しく知る必要がある。

気体燃料や液体燃料の点火過程及び着火遅れ時間に焦点を当てて、非平衡プラズマが火炎に与える影響についての実験的な研究が行われてきた^[85-87]。Bozhenkovらは、ナノ秒高電圧放電の印加による高温での水素とメタンを含む混合気の点火の実験を行った^[88]。圧力 0.3 から 2.4 atm の条件において、ナノ秒の放電がアルゴンもしくはヘリウムで希釈された水素およびメタン混合気の着火遅れ時間を一桁以上減少することがわかった。Pancheshnyiらは、圧力 0.35–2.0 気圧のプロパン/空気混合気に対してナノ秒繰り返しパルス放電(印加電圧 10 kV, 放電期間 10 ns, 繰り返し周波数 30 kHz)による点火実験を行い、パルス数の増加によって活性化学種が蓄積され、着火遅れ時間および燃焼期間全体が顕著に減少することを報告した^[89]。

(b) 層流燃焼速度

自着火やスパーク放電による点火などによって形成された火炎核は、周囲の未燃ガスに対して熱と活性な中間生成物を供給する事によって火炎伝播により広がっていく。伝播する火炎面から見た時の未燃混合気が流入してくる法線方向の相対速度は層流燃焼速度と呼ばれ、未燃混合気の濃度、圧力、温度で一意に決定される。層流燃焼速度は、予混合平面火炎バーナに対する予混合気の供給速度や定容容器の内部での火炎の燃え広がり速度などの実験から算出される。火花点火式エンジンでは火炎の燃え広がりに必要な時間と対応しており、層流燃焼速度の上昇によって燃焼に要する時間が短縮し、理論サイクルであるオットーサイクルに近づくために熱効率が向上する。連続燃焼においては火炎の吹き飛び限界の拡大との関係が知られている。層流燃焼速度は化学反応の特性時間に加えて、既燃ガスからの熱や物質の輸送との関係によって決定されることから、これを理解するためには、連鎖反応の反応経路に加えて火炎内部での熱と物質の移動を支配する火炎構造の理解が必要となる。

気体燃料や液体燃料の火炎伝播過程および層流燃焼速度^[90-92]に焦点を当てて非平衡プラズマが火炎に与える影響についての実験的な調査が行われてきた。火炎伝播に対する非平衡プラズマの影響を調べるために、Zaimaらはアルゴンで希釈メタン空気予混合ベンゼン火炎に対して DBD を印加し、火炎形状の観察とレイリー散乱による温度計測をおこなった。DBD の印加によって温度の変化を伴わずに火炎長と反応帯厚みの減少を報告し、熱的ではない効果による燃焼速度の上昇を示した^[93]。

1.3. モデリングによる数値計算

非平衡プラズマによる着火遅れ時間と層流燃焼速度への影響ついての実験的な報告に対して、メカニズムを明らかにするための数値計算が行われている。非平衡プラズマ支援燃焼

の数値計算は(a) 流動と電界分布を考慮した多次元の数値計算と(b) 均質な空間分布を仮定したゼロ次元の反応解析に分けられる。

多次元での非平衡プラズマ支援燃焼の数値計算を行うために、Nagaraja らによって空気中への繰り返しナノ秒パルス誘電体バリア放電を対象としたプラズマ流体の理論的な数値計算の枠組みが提案されている^[94]。空気に対するプラズマの反応を考慮した一次元の数値計算の結果、実験で得られた放電による O 原子の生成量とガス温度が良好な一致を示し、放電体積において O 原子は均質に生成することが示された。また、このフレームワークに燃焼の反応機構を考慮することによって、Nagaraja らはナノ秒パルス誘電体バリア放電による水素空気予混合火炎の点火について一次元の数値計算を行い、OH 濃度の時間履歴および着火遅れ時間の実験値との良好な一致を示した^[95]。ただし、マルチタイムスケールの問題から計算負荷が無視できないことから、点火過程に影響のない反応を取り除いた簡略化反応機構を用いて計算が行われている。

Sharma らは高圧条件での水素空気混合気に対して、プラズマと燃焼の化学反応を詳細に考慮した二次元の計算モデルを用いて、ナノ秒パルスプラズマによって引き起こされた点火と燃焼を調べた^[96]。高温領域が大きいほど点火の開始が効率的であり、プラズマによって生成された高温領域の空間的な広がり、点火を促進するための重要なパラメータであることを示した。

水素については反応をすべて考慮した多次元の数値計算が可能であるが、反応数の多い炭化水素系の燃料を対象とするためには計算負荷を低減する工夫が必要となる。Castela らは電気的なエネルギーの蓄積経路を解析することによって現象論的なプラズマ反応モデルを構築し、二次元の流れの方程式と燃焼の化学反応機構とともに解くことによって、乱流下でのメタン/空気混合気のナノ秒パルス放電による点火を再現した^[97,98]。Taneja らは、Castela らの放電エネルギーの現象論的モデルと GRI-Mech 3.0 を組み合わせた二次元の LES を用いて、メタン/空気混合気のナノ秒パルス高周波数放電 (Nanosecond Pulsed High Frequency Discharges: NPHFD)による点火を再現した^[99]。単パルス・静止混合気に対する放電の結果、プラズマのパルスによって発生したガスの再循環が観測され、初期の電極間の点火核からトーラス上の点火核に変化することがわかった。複数パルスの”fully coupled”領域における安定した点火核の形成が確認でき、同じエネルギーの単パルスと比べて短い時間で大きな体積の火炎核が発達することが明らかとなった。

一方で、以上に示したような、多次元の数値計算では計算格子点間の輸送だけでなく、格子点の数だけ化学種の保存式を考慮する必要があるために計算負荷が高く、この理由から反応数の多い高級炭化水素の詳細化学反応機構を使用した数値計算は難しい。一方で、放電体積中における濃度分布や電界強度分布が均質であるという報告^[100]がなされており、それを基にした空間分布を考慮しないゼロ次元の反応解析によって定性的な傾向だけでなく、温度や化学種組成の定量的な予測が可能となってきた。また、輸送の影響を受けずに、

反応のみで化学種濃度が保存されることから、反応経路に着目して現象を理解するためにゼロ次元解析が用いられてきた。

非平衡プラズマ支援燃焼をゼロ次元の反応計算として取り扱う際には、化学反応をどのようにモデル化するかが問題となる。非平衡プラズマの反応は、燃焼の反応と比べて反応速度が非常に高いことから、異なるタイムスケールによる高い計算負荷が問題となる。たとえばナノ秒パルス放電の場合には、それぞれの放電期間で、ブレイクダウンに続く高速な電界の変化が時間ステップを 10^{-13} から 10^{-12} s ほど必要とする^[95]。それぞれのパルス放電は 10^5 の時間ステップを必要とすることから、詳細反応機構を用いた計算は 100 回を超えるパルス放電の期間全体とその後の燃焼過程を計算するためには非現実的な長い計算時間を必要とする。したがって、いかに計算負荷を小さく抑えながら、実現象の再現に必要な空間の解像度と反応の解像度を確保するかが重要となる。また、燃料種の種類によっては、電子衝突反応の衝突断面積や励起分子との反応速度定数として利用できるデータが少ないことが問題となる。したがって、計算負荷と利用できるデータの有無、考慮すべき反応をうまく設計することによるアプローチが必要となる。また、炭化水素系燃料だけでなくアンモニアなどの新燃料に対するモデル化も必要となる。炭化水素系燃料では、空気に対する放電が重要となることが報告されている^[101]ことから、放電による活性化学種のモデル化を、燃料の種類によらず同様に行うことが可能であった。しかしながら、新燃料であるアンモニアについては、どの反応が重要であるかが十分明らかにされていないだけでなく、酸素や窒素などの空気の構成分子よりもイオン化エネルギーが小さく電離しやすい。したがって、アンモニアについては炭化水素系燃料と異なる放電の化学反応が発生していることが予想される。したがって、詳細なプラズマの反応を考慮することによってアンモニアに対する非平衡プラズマ支援燃焼のモデル化の手法を検討する必要がある。

1.4. 本論文の目的および概要

地球温暖化の進行を防ぐためには既存の化石燃料を使用した燃焼機器の効率向上だけでなく、アンモニアなどの代替燃料の実用化のための燃焼の制御手法を確立する必要がある。ブレイクダウン閾値を超える電界を用いて放電を発生させる、非平衡プラズマ支援燃焼が有効であると言われているが、非平衡プラズマが火炎に与える影響は十分に明らかにされていない。非平衡プラズマが火炎に与える影響を明らかにするためには、はじめに、電界が火炎に与える影響を実験により検討する必要がある。火炎位置を制御対象としてブレイクダウンが起こらない条件での電界による制御はその候補となり得る。電界強度やギャップ長さなどの電界のパラメータと供給流速や当量比などの燃焼のパラメータが及ぼす影響を明らかにすることが求められる。

次に、放電によって発生する非平衡プラズマの化学反応を用いた燃焼の制御も同様に燃焼を制御する方法として考えられる。非平衡プラズマの衝突断面積データベースだけで

なく反応解析コードが整理されてきており、燃焼の反応と非平衡プラズマの化学反応をも取り扱う化学反応モデルを作成することによって、より詳細な反応経路への影響が明らかにされ始めていることから、最も基本的な一次元の平面予混合火炎伝播とゼロ次元の着火を対象として、放電により発生するプラズマの化学反応を考慮した反応メカニズムの構築と、非平衡プラズマ支援燃焼の反応経路と火炎構造に対する影響を明らかにすることで、燃焼の制御手法の確立につながる知見を得ることができると考えられる。

以上の観点から、本論文では主に次の 4 つの項目について明らかにすることを目的とした。

1. 直流電界を印加した条件におけるメタン/空気予混合火炎の燃焼挙動
2. 放電によるアンモニアの層流燃焼速度の上昇に対して重要な化学種・反応を明らかにする
3. 放電によるアンモニアの着火遅れ時間の減少に対して重要な化学種・反応を明らかにする
4. 繰り返し放電による着火遅れ時間の周波数依存性について化学反動的なメカニズムを明らかにする

本論文はこれら電界・非平衡プラズマ支援燃焼の諸事項の解明を目指した上記の項目に対する研究結果を実施し、その経過を取りまとめたものであり、各章の内容は以下に示す通りである。

第 2 章では、放電を起こさない強度の電界による燃焼挙動に対する影響を明らかにするために、直流電界を平面予混合火炎に印加する実験的な検討を行った。衝突流れに形成されるメタン/空気予混合平面火炎に対して直流電界を印加し、火炎形状の変化を評価した。中心軸上の火炎位置を評価するために CH*自発光計測を行い、衝突板に配置した電極に電圧を印加することによって電界による影響を検討し、電界の印加による層流燃焼速度の変化について考察を加えた。

第 3 章では、放電による層流燃焼速度の制御を検討するために、代替燃料として注目されるアンモニア/空気予混合火炎の層流燃焼速度に対する非平衡プラズマの化学反応を考慮した反応計算を行った。本章では、ボルツマン方程式を解くことで得られる平均電子温度を元に、あらかじめ計算した電子衝突反応の反応速度係数を定数として考慮するモデルを構築し、電界の印加時間およびアンモニア分解率と層流燃焼速度の関係について明らかにするとともに、重要な化学種・反応の特定を行った。予熱燃焼との比較を通して、火炎構造に対して非平衡プラズマが与える影響を考察した。

第 4 章では、アンモニアの着火遅れ時間に対する非平衡プラズマ支援燃焼の影響に対して、化学反応を考慮した反応計算を行った。非平衡プラズマの化学反応についてより詳細なモデル化を行い、電子のエネルギー分布を考慮した電子衝突反応の反応速度定数を使用す

る反応モデルを構築し、振動および電氣的に励起された化学種を考慮した非平衡プラズマの反応計算を行い、電子衝突反応によって初期組成の変化による着火遅れ時間への影響について考察を行った。また、放電後の化学種組成についての感度解析と反応経路解析を行い、着火遅れ時間の低減に対して重要な化学種を明らかにした。

第 5 章では、高級炭化水素に対する繰り返し放電による着火遅れ時間の周波数依存性を化学反応の側面から明らかにすることを目的として、高級炭化水素の詳細化学反応機構を考慮した反応解析を行った。この際、計算負荷を低減するために、放電をごく短い時間での酸素分子の分解と仮定して燃焼の反応のみを計算するモデル化を行うことで、放電周波数が着火遅れ時間に与える影響を評価した。また、O 原子の合計投入量、O 原子の消費経路について考察を行い、着火遅れ時間の周波数依存性を決定する要因を考察した。

第 6 章は結言であり、本研究において得られた結果を総括し、今後の展望について記述した。

参考文献

1. BP, Statistical Review of World Energy 2021, (2023) <https://www.bp.com/en/global/corporate/news-and-insights/press-releases/bp-statistical-review-of-world-energy-2021-a-dramatic-impact-on-energy-markets.html>, [Accessed: 30-Oct-2023].
2. International Energy Agency, World Energy Outlook 2023, (2023), <https://origin.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>, [Accessed: 31-Oct-2023].
3. 電気事業連合会, 再生可能エネルギー導入拡大に伴う技術的課題と対応策について, (2014) https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/shoene_shinene/shin_energy/pdf/002_04_00.pdf, [Accessed: 25-Dec-2023].
4. International Energy Agency, Net Zero Roadmap, (2023), <https://www.iea.org/reports/net-zero-roadmap-a-global-pathway-to-keep-the-15-0c-goal-in-reach>, [Accessed: 30-Oct-2023].
5. 柴田 善朗, 低・脱炭素社会に向けたメタネーションの意義, エネルギー・資源 41 (2020) 32–33.
6. J.A. Turner, Sustainable Hydrogen Production, Science 305, (2004), pp.972–974.
7. International Energy Agency, The Future of Hydrogen, (2019), <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>, [Accessed: 30-Oct-2023].
8. J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, O.M. Popoola, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, Int. J. Hydrogen Energy 44 (2019)15072–15086.
9. 伊藤 直次, シクロヘキサン類を用いる水素貯蔵輸送, 水素エネルギーシステム 33 (2008) 13–19.
10. 水素吸蔵合金の現状と将来, 秋葉 悦男, まてりあ 34 (1995) 179–183.
11. 小島 由継, 坪田 雅己, 市川 貴之, アンモニアを利用した水素貯蔵・輸送, 水素エネルギーシステム 33 (2008) 20–25.
12. 鈴木 耀, 水素の貯蔵および輸送, 燃料協会誌 57 (1978) 323–335.
13. C. Zamfirescu, I. Dincer, Using ammonia as a sustainable fuel, J. Power Sources 185 (2008) 459–465.
14. H. Kobayashi, A. Hayakawa, K.D. Kunkuma A. Somarathne, E.C. Okafor, Science and technology of ammonia combustion, Proc. Combust. Inst. 37 (2019) 109–133.
15. E.W. Lemmon, M.O. McLinden and D.G. Friend, "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J.

- Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, (retrieved November 11, 2019).
16. 小林 秀昭, 早川 晃弘, カーボンフリーアンモニア燃焼, 日本燃焼学会誌 58 (2016) 41–48.
 17. L. Kang, W. Pan, J. Zhang, W. Wang, C. Tang, A review on ammonia blends combustion for industrial applications, *Fuel* 332 (2023) 126150.
 18. A. Hayakawa, T. Goto, R. Mimoto, T. Kudo, H. Kobayashi, NO formation/reduction mechanisms of ammonia/air premixed flames at various equivalence ratios and pressures, *Mech. Eng. J.* 2 (2015) 14–00402.
 19. A. Hayakawa, Y. Hirano, E.C. Okafor, H. Yamashita, T. Kudo, H. Kobayashi, Experimental and numerical study of product gas characteristics of ammonia/air premixed laminar flames stabilized in a stagnation flow, *Proc. Combust. Inst.* 38 (2021) 2409–2417.
 20. E.C. Okafor, K.D.K.A. Somarathne, A. Hayakawa, T. Kudo, O. Kurata, N. Iki, H. Kobayashi, Towards the development of an efficient low-NOx ammonia combustor for a micro gas turbine, *Proc. Combust. Inst.* 37 (2019) 4597–4606.
 21. K.D.K.A. Somarathne, E.C. Okafor, D. Sugawara, A. Hayakawa, H. Kobayashi, Effects of OH concentration and temperature on NO emission characteristics of turbulent non-premixed CH₄/NH₃/air flames in a two-stage gas turbine like combustor at high pressure, *Proc. Combust. Inst.* 38 (2021) 5163–5170.
 22. K. Takizawa, A. Takahashi, K. Tokuhashi, S. Kondo, A. Sekiya, Burning velocity measurements of nitrogen-containing compounds, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008), 144–152.
 23. 武石 裕行, 林 潤, 河野 翔太, 有田 航, 飯野 公夫, 赤松 史光, 酸素富化燃焼におけるアンモニア層流予混合火炎の基礎燃焼特性, 日本機械学会論文集 81 (2015), 14–00423.
 24. B. Mei, X. Zhang, S. Ma, M. Cui, H. Guo, Z. Cao, Y. Li, Experimental and kinetic modeling investigation on the laminar flame propagation of ammonia under oxygen enrichment and elevated pressure conditions, *Combust. Flame* 210 (2019) 236–246.
 25. F.H. Wu, G.B. Chen, Numerical study of hydrogen peroxide enhancement of ammonia premixed flames, *Energy* 209 (2020) 118118.
 26. X. Han, M.L. Lavadera, A.A. Konnov, An experimental and kinetic modeling study on the laminar burning velocity of NH₃+N₂O+air flames, *Combust. Flame* 228 (2021) 13–28.

27. H. Lesmana, M. Zhu, Z. Zhang, J. Gao, J. Wu, D. Zhang, Experimental and kinetic modelling studies of laminar flame speed in mixtures of partially dissociated NH₃ in air, *Fuel* 278 (2020) 118428.
28. J. Li, H. Huang, N. Kobayashi, Z. He, Y. Nagai, Study on using hydrogen and ammonia as fuels: Combustion characteristics and NO_x formation, *Y. Int. J. Energy Res.* 38 (2014) 1214–1223.
29. E.C. Okafor, Y. Naito, S. Colson, A. Ichikawa, T. Kudo, A. Hayakawa, H. Kobayashi, Experimental and numerical study of the laminar burning velocity of CH₄–NH₃–air premixed flames, *Combust. Flame* 187 (2018) 185–198.
30. A. Ichikawa, Y. Naito, A. Hayakawa, T. Kudo, H. Kobayashi, Burning velocity and flame structure of CH₄/NH₃/air turbulent premixed flames at high pressure, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 6991–6999.
31. X. Han, Z. Wang, M. Costa, Z. Sun, Y. He, K. Cen, Experimental and kinetic modeling study of laminar burning velocities of NH₃/air, NH₃/H₂/air, NH₃/CO/air and NH₃/CH₄/air premixed flames, *Combust. Flame* 206 (2019) 214–226.
32. M. Zhang, Z. An, L. Wang, X. Wei, B. Jianayihan, J. Wang, Z. Huang, H. Tan, The regulation effect of methane and hydrogen on the emission characteristics of ammonia/air combustion in a model combustor, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 21013–21025.
33. A. Ichikawa, A. Hayakawa, Y. Kitagawa, K.D.K.A. Somarathne, T. Kudo, H. Kobayashi, Laminar burning velocity and Markstein length of ammonia/hydrogen/air premixed flames at elevated pressures, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 9570–9578.
34. Z. Chen, Y. Jiang, Numerical investigation of the effects of H₂/CO/syngas additions on laminar premixed combustion characteristics of NH₃/air flame, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 12016–12030.
35. X. Han, Z. Wang, Y. He, Y. Zhu, K. Cen, Experimental and kinetic modeling study of laminar burning velocities of NH₃/syngas/air premixed flames, *Combust. Flame* 213 (2020) 1–13.
36. B. Mei, S. Ma, Y. Zhang, X. Zhang, W. Li, Y. Li, Exploration on laminar flame propagation of ammonia and syngas mixtures up to 10 atm, *Combust. Flame* 220 (2020) 368–377.
37. G. Issayev, B.R. Giri, A.M. Elbaz, K.P. Shrestha, F. Mauss, W.L. Roberts, A. Farooq, Ignition delay time and laminar flame speed measurements of ammonia blended with dimethyl ether: A promising low carbon fuel blend, *Renew. Energy* 181 (2022) 1353–1370.

38. G. Yin, J. Li, M. Zhou, J. Li, C. Wang, E. Hu, Z. Huang, Experimental and kinetic study on laminar flame speeds of ammonia/dimethyl ether/air under high temperature and elevated pressure, *Combust. Flame* 238 (2022) 111915.
39. G. Issayev, B.R. Giri, A.M. Elbaz, K.P. Shrestha, F. Mauss, W.L. Roberts, A. Farooq, Combustion behavior of ammonia blended with diethyl ether, *Proceedings of the Combustion Institute* 38 (2021) 499–506.
40. A.M. Elbaz, B.R. Giri, G. Issayev, K.P. Shrestha, F. Mauss, A. Farooq, W.L. Roberts, Experimental and Kinetic Modeling Study of Laminar Flame Speed of Dimethoxymethane and Ammonia Blends, *Energy Fuels* 34 (2020) 14726–14740.
41. Z. Wang, X. Han, Y. He, R. Zhu, Y. Zhu, Z. Zhou, K. Cen, Experimental and kinetic study on the laminar burning velocities of NH₃ mixing with CH₃OH and C₂H₅OH in premixed flames, *Combust. Flame* 229 (2021) 111392.
42. P. Ronan, B. Pierre, M.R. Christine, D. Guillaume, H. Fabien, Laminar flame speed of ethanol/ammonia blends—An experimental and kinetic study, *Fuel Communications* 10 (2022) 100052.
43. A.E. Luts, R.J. Kee, J.A. Miller, SENKIN: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics With Sensitivity Analysis, Report No. SAND87-8248, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, USA, 1992.
44. J. Otomo, M. Koshi, T. Mitsumori, H. Iwasaki, K. Yamada, Chemical kinetic modeling of ammonia oxidation with improved reaction mechanism for ammonia/air and ammonia/hydrogen/air combustion, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 3004–3014.
45. G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner Jr., V.V. Lissianski, Z. Qin., GRI-Mech 3.0, <http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/>.
46. A. Miyoshi, KUCRS software library, revision 20110107m9 , available from the author. See the web: <http://akrmys.com/KUCRS/> for update information.
47. E.R. Ritter, J.W. Bozzelli, THERM: Thermodynamic property estimation for gas phase radicals and molecules, *Int. J. Chem. Kinet.* 23 (1991) 767–778.
48. エネルギー庁 , エネルギー基本計画 , (2021) https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan, [Accessed: 25-Dec-2023].

49. 大西 久男, SOEC メタネーション技術革新による都市ガスのカーボンニュートラル化への挑戦, 日本燃焼学会誌 64 (2022) 117–119.
50. 池上 詢, 塩路 昌宏, 朱 啓明, 佐藤 謙一郎, 高柳 文成, 火花点火ガス機関の希薄燃焼, 日本機械学会論文集 B 編 59 (1993) 2094–2099.
51. 丸田 薫, 中村 寿, SI エンジンの超希薄燃焼と燃焼基礎研, 日本燃焼学会誌 58 (2016) 9–19.
52. Y. Huang, V. Yang, Dynamics and stability of lean-premixed swirl-stabilized combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.* 35 (2009) 293–364.
53. 白石 泰介, 漆原 友則, ガソリンエンジンにおける点火革新のトライアル(副題: 高速パルス低温プラズマ点火), 日本燃焼学会誌 51 (2009) 31–39.
54. Y. Ju, W. Sun, Plasma assisted combustion: Dynamics and chemistry, *Prog. Energy Combust. Sci.* 48 (2015) 21–83.
55. D.A. Lacoste, Flames with plasmas, *Proc. Combust. Inst.* 39 (2023) 5405–5428.
56. 佐々木 浩一, 上杉 喜彦, 大野 哲靖, 大坂 侑吾, 燃焼科学とプラズマ科学の融合—プラズマ支援燃焼—, 日本燃焼学会誌 51 (2009) 259–267.
57. B.W. Thomas, The Bakerian Lecture: on some new Electro-chemical Phenomena, *Phil. Trans. R. Soc.* 104 (1814) 51–61.
58. J. Lawton, F. Weinberg, *Electrical aspects of combustion*, Clarendon Press, U.K., (1969) 292.
59. M.S. Cha, Recent Understanding with Flames under External Electric Fields, 12th Asia-Pacific Conference on Combustion, Fukuoka, Japan, (2019).
60. R.J. Bowser, F.J. Weinberg, The effect of direct electric fields on normal burning velocity, *Combust. Flame* 18 (1972) 296–300.
61. J.D.B.J. van den Boom, A.A. Konnov, A.M.H.H. Verhasselt, V.N. Kornilov, L.P.H. de Goey, H. Nijmeijer, The effect of a DC electric field on the laminar burning velocity of premixed methane/air flames, *Proc. Combust. Inst.* 32 (2009) 1237–1244.
62. M.V. Tran, M.S. Cha, Propagating nonpremixed edge-flames in a counterflow, annular slot burner under DC electric fields, *Combust. Flame* 173 (2016) 114–122.
63. C. Li, X. Wu, Y. Li, X. Wei, Experimental study of positive and negative DC electric fields in lean premixed spherically expanding flames, *Fuel* 193 (2017) 22–30.
64. Y. Ren, W. Cui, H. Pitsch, S. Li, Experimental and numerical studies on electric field distribution of a premixed stagnation flame under DC power supply, *Combust. Flame* 215 (2020) 103–112.

65. D.G. Park, S.H. Chung, M.S. Cha, Bidirectional ionic wind in nonpremixed counterflow flames with DC electric fields, *Combust. Flame* 168 (2016) 138–146.
66. F.F. Chen, *Introduction to plasma physics*, Plenum Press, U.S.A., (1929) 3.
67. A.Y. Starikovskii, Plasma supported combustion, *Proc. Combust. Inst.* 30 (2005) 2405–2417.
68. S.M. Starikovskaia, Plasma assisted ignition and combustion, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 39 (2006) R265–R299.
69. 河原 伸幸, ガソリン火花点火エンジンにおける火花放電挙動, *日本燃焼学会誌* 57 (2015) 106–111.
70. R. Maly, M. Vogel, Initiation and propagation of flame fronts in lean CH₄-air mixtures by the three modes of the ignition spark, *Symp. (Int.) Combust.* 17 (1979) 821–831.
71. 浪平 隆男, 王 斗艶, 松本 宇生, 岡田 翔, 秋山 秀典, ナノ秒パルス放電プラズマの特性とその応用展開, *電気学会論文誌A (基礎・材料・共通部門誌)* 129 (2009) 7–14.
72. 林 潤, 静止希薄予混合気に対するナノ秒繰返し放電 (NRPDs) を用いた点火および火炎核成長, *日本燃焼学会誌* 64 (2022) 177–184.
73. W. Sun, M. Uddi, T. Ombrello, S.H. Won, C. Carter, Y. Ju, Effects of non-equilibrium plasma discharge on counterflow diffusion flame extinction, *Proc. Combust. Inst.* 33 (2011) 3211–3218.
74. W. Sun, *Non-equilibrium Plasma-Assisted Combustion*, Princeton University, (2013) Ph.D. thesis.
75. G. Pilla, D. Galley, D.A. Lacoste, F. Lacas, D. Veynante, C.O. Laux, Stabilization of a Turbulent Premixed Flame Using a Nanosecond Repetitively Pulsed Plasma, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 34 (2006) 2471–2477.
76. T. Ombrello, S.H. Won, Y. Ju, S. Williams, Flame propagation enhancement by plasma excitation of oxygen. Part I: Effects of O₃, *Combust. Flame* 157 (2010) 1906–1915.
77. E. Takahashi, A. Kuramochi, M. Nishioka, Turbulent flame propagation enhancement by application of dielectric barrier discharge to fuel-air mixtures, *Combust. Flame* 192 (2018) 401–409.
78. S. Lovascio, T. Ombrello, J. Hayashi, S. Stepanyan, D. Xu, G.D. Stancu, C.O. Laux, Effects of pulsation frequency and energy deposition on ignition using nanosecond repetitively pulsed discharges, *Proc. Combust. Inst.* 36 (2017) 4079–4086.
79. A. Warris, F. Weinberg, Ignition and flame stabilization by plasma jets in fast gas streams, *Symp. (Int.) Combust.* 20 (1985) 1825–1831.

80. B.N. Ganguly, Hydrocarbon combustion enhancement by applied electric field and plasma kinetics, *Plasma Phys. Controlled Fusion* 49 (2007) B239.
81. B. Wolk, A. DeFilippo, J. Chen, R. Dibble, A. Nishiyama, Y. Ikeda, Enhancement of flame development by microwave-assisted spark ignition in constant volume combustion chamber, *Combust. Flame* 160 (2013) 1225–1234.
82. T. Shiraishi, T. Urushihara, M. Gundersen, A trial of ignition innovation of gasoline engine by nanosecond pulsed low temperature plasma ignition, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 135208.
83. 浦野繁幸, 永井正勝, 加古純一, 熱効率最大化に向けた燃焼制御法の研究—熱発生率制御法に関する検討—, *自動車技術会論文集* 48 (2017) 253–258.
84. 伊藤昇平, 宮木正彦, (1)コモンレール方式ディーゼル電子制御燃料噴射システムの開発, *日本機械学会誌* 102 (1999) 279.
85. S. Lovascio, T. Ombrello, J. Hayashi, S. Stepanyan, D. Xu, G.D. Stancu, C.O. Laux, Effects of pulsation frequency and energy deposition on ignition using nanosecond repetitively pulsed discharges, *Proc. Combust. Inst.* 36 (2017) 4079–4086.
86. B. Wolk, A. DeFilippo, J.Y. Chen, R. Dibble, A. Nishiyama, Y. Ikeda, Enhancement of flame development by microwave-assisted spark ignition in constant volume combustion chamber, *Combust. Flame* 160 (2013) 1225–1234.
87. S.A. Shcherbanev, N.A. Popov, S.M. Starikovskaia, Ignition of high pressure lean H₂:air mixtures along the multiple channels of nanosecond surface discharge, *Combust. Flame* 176 (2017) 272–284.
88. S.A. Bozhenkov, S.M. Starikovskaia, A.Y. Starikovskii, Nanosecond gas discharge ignition of H₂- and CH₄- containing mixtures, *Combust. Flame* 133 (2003) 133–146.
89. S.V. Pancheshnyi, D.A. Lacoste, A. Bourdon, C.O. Laux, Ignition of Propane–Air Mixtures by a Repetitively Pulsed Nanosecond Discharge, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 34 (2006) 2478–2487.
90. T. Okanami, H. Takeishi, J. Hayashi, K. Iino, F. Akamatsu, Effect of the dielectric barrier discharge on the combustion promotion of ammonia/oxygen/nitrogen premixed gas, *International Conference on Power Engineering (ICOPE-15)*, Yokohama, Japan, (2015) 1130.
91. J. Moeck, D.A. Lacoste, C.O. Laux, C. Paschereit, Control of combustion dynamics in a swirl-stabilized combustor with nanosecond repetitively pulsed discharges, *51st AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition American Institute of Aeronautics and Astronautics*, Reston, Virginia, (2013) 0565.

92. T. Ombrello, S.H. Won, Y. Ju, S. Williams, Flame propagation enhancement by plasma excitation of oxygen. Part I: Effects of O₃, *Combust. Flame* 157 (2010), 1906–1915.
93. K. Zaima, K. Sasaki, Control of burning velocity in premixed burner flame by high-energy electrons of dielectric barrier discharge, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014) 066202.
94. S. Nagaraja, V. Yang, I. Adamovich, Multi-scale modelling of pulsed nanosecond dielectric barrier plasma discharges in plane-to-plane geometry, *J. Phys. D Appl. Phys.* 46 (2013) 155205.
95. S. Nagaraja, V. Yang, Z. Yin, I. Adamovich, I. Ignition of hydrogen–air mixtures using pulsed nanosecond dielectric barrier plasma discharges in plane-to-plane geometry, *Combust. Flame* 161 (2014), 1026–1037.
96. A. Sharma, V. Subramaniam, E.m Solmaz, L.L. Raja, Fully coupled modeling of nanosecond pulsed plasma assisted combustion ignition, *J. Phys. D Appl. Phys.* 52 (2018) 095204.
97. M. Castela, B. Fiorina, A. Coussement, O. Gicquel, N. Darabiha, C.O. Laux, *Combust. Flame* 166 (2016) 133–147.
98. M. Castela, Direct Numerical Simulations of Plasma-Assisted Ignition in Quiescent and Turbulent Flow Conditions, Ph.D. thesis, Université Paris Saclay (COMUE), (2016).
99. T.S. Taneja, T. Ombrello, J. Lefkowitz, S. Yang, Numerical Investigation of Ignition Kernel Development with Nanosecond Pulsed Plasma in Quiescent and Flowing Mixtures, AIAA SCITECH 2023 Forum, National Harbor, Maryland & Online (2023) 0749.
100. D.Z. Pai, D.A. Lacoste, C.O. Laux, Nanosecond repetitively pulsed discharges in air at atmospheric pressure—the spark regime, *Plasma Sources Sci. Tech.*, 19 (2010) 065015.
101. N.A Popov, Kinetics of plasma-assisted combustion: effect of non-equilibrium excitation on the ignition and oxidation of combustible mixtures, *Plasma Sources Sci. Technol.* 25 (2016) 043002.

第2章 直流電界下におけるメタン・空気予混合気火炎の挙動

2.1. 緒言

超希薄燃焼の燃焼不安定性や代替燃料を用いた燃料の実用化のために、燃焼の制御手法が求められている。本章では、古くから燃焼制御の方法として考えられて来た、電界を用いた制御手法について検討する。電界と火炎の関係は 1800 年代から研究されてきた^[1]。火炎は主に正の電荷を帯びており、電界によって負電極側に惹きつけられることが報告されている^[2]。また、電界の極性によって層流燃焼速度が上昇あるいは低下することが実験的に示されている^[3]。近年では、高速度撮影やレーザー計測を用いて、火炎に対する電界の影響について検討が行われており、火炎から正負両極へ向かう双方向のイオン風^[4]などの新たな知見が得られてきている^[5]。加えて、電界による効果を分子の反応と拡散の数値モデリングによって再現することによって、電界が火炎に及ぼす影響のメカニズムが明らかにされてきている^[6]。また、電界を印加した燃焼における化学反応についての数値モデルとして、イオンの関係する反応機構^[7,8]や輸送モデル^[9]が提案されている。メタン/空気のブンゼン火炎で発生したイオン風の影響を明らかにするために、Belhi らによって 3次元の直接数値計算(Direct Numerical Simulation: DNS)も行われている^[10]。結果として、陽イオンが陰イオンよりも多く存在することによって火炎が負電極側に傾く結果が明らかにされた。

往復式内燃機関やガスタービンエンジンなどの実用燃焼器では、火炎は強い乱流の流れ場に形成されており、火炎伸長を受けている。層流燃焼速度は伸長流れ場によって影響を受けることが知られている^[11,12]。層流燃焼速度に対する伸長流れの影響はルイス数が 1 を境に正から負に切り替わり、流線を横切る方向の物質拡散と熱拡散が層流燃焼速度に対して影響を及ぼす。イオンや電子などの荷電粒子の輸送特性は、電界の印加によって発生するクーロン力の影響を受けて変化することから、伸長を受けた火炎の層流燃焼速度も電界の影響を受けると考えられる。

火炎伸長の効果は曲率と速度勾配からなり、球状伝播火炎や衝突流れを伝播する火炎など、層流の燃焼場においても再現することが可能である。球状伝播火炎に対する電界印加の実験では、正負両極性において電極に引き寄せられることが報告された^[13]。Ren らは衝突流れに形成された火炎に対して電界を印加し、電圧が一定以上高くなると、火炎が平面形状からコーン形状に変形し、荷電粒子が火炎面に沿って移動することを報告した^[14]。しかし、火炎形状の変化についての報告は多くあるものの、伸長を受けた火炎の層流燃焼速度に対する電界の効果は明らかにされてない。また、電界の印加によって火炎形状が変形しやすいために、ブンゼン火炎や球状伝播火炎においては伸長率を制御することが難しい^[13]。そのため、電界によって発生するイオン風の効果と、層流燃焼速度に対する火炎伸長の影響を分離することに成功した研究は少ない。イオン風は電極の極性によって反対方向に働くことか

ら、火炎伸長の効果を切り分けるためには、電界の印加方向の極性の違いによる影響を詳細に検討する必要がある。

以上の背景から、本章では、電界の印加方向と火炎伝播の方向に着目し、層流予混合平面火炎に対する電界印加の影響を実験的に明らかにすることを目的とする。衝突流れに形成される予混合平面火炎に対して印加した電界の効果は火炎位置と CH^* 自発光の分布から考察した。

2.2. 実験装置および手法

図 2-1 に本章で用いた実験装置の概略図を示す。実験装置は、衝突流バーナとガラス板、高電圧電極、電圧増幅器、ファンクションジェネレータ、オシロスコープで構成されている。高い電圧で電界を構成しつつ、短絡を防ぐために高電圧電極側には誘電体としてガラス板を挟んでおり、設置したガラス板が衝突板の役割を果たすことで衝突流れ場を形成した。衝突流バーナは軸対象の形状であり、燃焼場の解析的な取り扱いが容易である。衝突流れはメタン/空気予混合気をバーナ出口から非冷却のガラス板に向かって供給することで形成する。周囲雰囲気による外乱を防ぐために、周囲流として 15 SLM の窒素を供給した。予混合火炎は、衝突流れが形成するよどみ面付近に平面火炎として形成される。

高電圧電極として中空円盤型に加工されたステンレス板をガラス板の上に設置し、バーナ本体を接地電極として使用した。形成される平面火炎を挟む位置に電極を配置することで、電界を火炎伝播の方向と同じ方向あるいは逆方向に印加することが可能となる。ファンクションジェネレータ(NF 回路設計ブロック, WF1947)と電圧増幅器(NF 回路設計ブロック, ONS-53183-1)を用いて生成した電圧によって電界を制御した。電圧増幅器のモニタ信号をオシロスコープに接続することによって、高電圧電極に印加している電圧の値を確認しながら火炎に対する計測を行った。

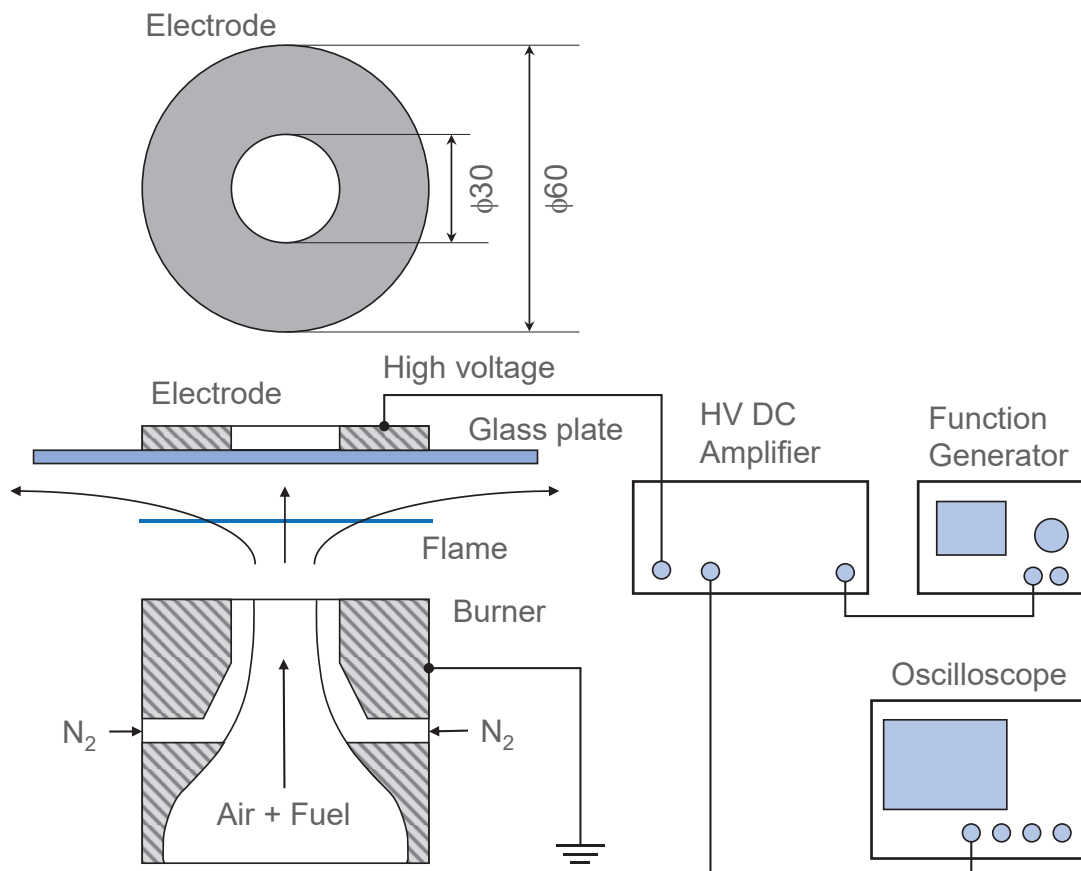


Fig. 2-1. The schematic diagram of Impinging flow burner and electrical set up.

本章では、火炎に対して垂直方向に電界が印加されることを意図した実験装置を構築した。本章における試験を行う予備段階として、電界が正しく火炎に印加されることを確認するために、静電解析を行い電界の分布を取得した。図 2-2 に商用ソフトウェア(ムラタソフトウェア, Femlet)を使用して得られた本章における実験場の静電解析の結果を示す。静電解析では、高電圧電極と接地電極となるバーナリムを実験装置と同じ形状として取り扱い、空気とガラス板をバーナリムと電極の間に配置した。図 2-2 より、電極は中空円盤型であっても、バーナリム付近と同程度の電界がバーナ中心軸上に電界が分布していることが示され、本章における電界が火炎に対して垂直に印加されることを確認した。

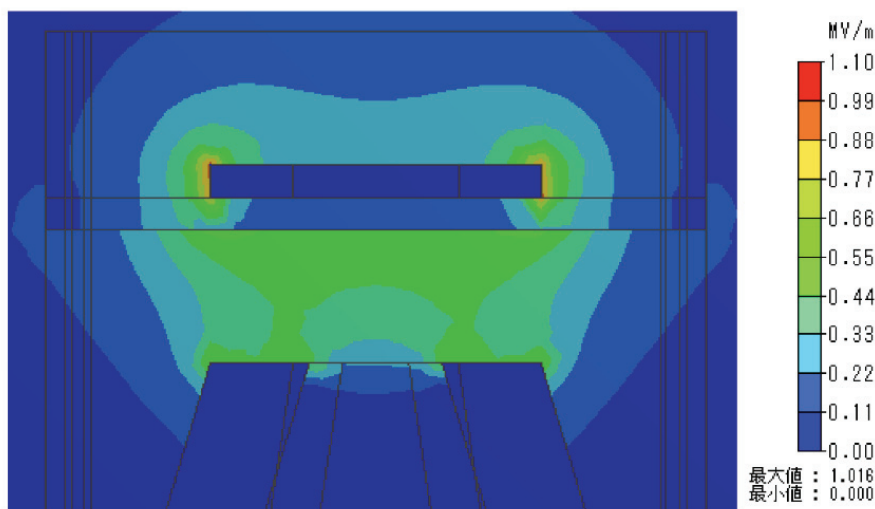


Fig. 2-2, The distribution of electric field intensity in electrostatic analysis.

本章では，層流予混合平面火炎に対する電界印加の影響を明らかにすることを目的として，衝突流れに形成される予混合平面火炎に対して電界を印加したときの火炎の挙動を評価する．表 2-1 に実験条件を示す．直接撮影では，高速度カメラ（FASTCAM SA-X2 type 1080K-C4）を使用して計測を行った．実験条件は，バーナ出口と衝突板となるガラス板間の距離(ギャップ長さ)25 mm，入り口流速 0.8 m/s，印加電圧 0 kV および 10 kV とした．撮影はバーナとガラスの間に形成される平面火炎を，バーナ中心軸上にピントを合わせて水平方向から行った．フレームレート 1000 fps で行い，露光時間は 1/1002 sec とした．

Table 2-1. Experimental conditions

	Direct photograph	CH* chemiluminescence	Spectroscopy
Equivalence ratio [-]	1.1	1.1	1.2
Gap length [mm]	25	20	20
Inlet velocity [m/s]	0.8	0.8	1.2
Applied voltage [kV]	0, 10	-10, -7.5, -5, -2.5, 0, 2.5, 5, 7.5, 10	-10, 0, 10

CH*自発光計測では，バンドパスフィルタ(朝日分光，中心波長 430 nm，半値幅 10 nm)を介した CMOS カメラ(Baumar, VCXG-124M)を用いて，10 fps で撮影した 60 枚の平均の強度を取得した．CH*自発光計測はそれぞれの条件で 9 回繰り返した．バーナ出口を原点としたバーナ中心軸上の CH*自発光強度分布において，CH*自発光強度が最大となる位置を火炎位置として定義した．計測は，ガラス板上面の温度の変動がみられなくなった時刻を定常と判断して，電界の印加と同時に開始した．温度の計測には，放射温度計(FT3701, HIOKI)を用

い、300 mm 離れた位置からガラス板上面の高電圧電極の外側の半径 10 mm の領域を計測した。当量比は 1.1, 入口流速 0.8 m/s, 入口温度と周囲温度は 298 K とした。電界は印加する電圧を-10 kV から 10 kV まで 2.5 kV 刻みで変更した。ギャップ長さの距離は 20 mm に設定した。

分光計測では、スペクトルを調べるために分光器(浜松ホトニクス, PMA-20 C10494-01)を使用した。分光計測は当量比 1.2, 供給流速 1.2 m/s, ギャップ長さ 20 mm の条件で行った。露光時間は 1 s とした。

2.3. 結果と考察

2.3.1. 火炎概形

図 2-3 に高速度カメラを使用して撮影した火炎の画像を示す。平面火炎はバーナ出口と衝突板の間で安定に形成されるが、電界の印加によって、火炎は湾曲し、わずかに上に移動している。また、衝突板付近の赤色の発光強度が高くなっていることがわかる。以降では火炎伝播に注目するために、バンドパスフィルタを用いることで CH* 自発光計測を計測した。

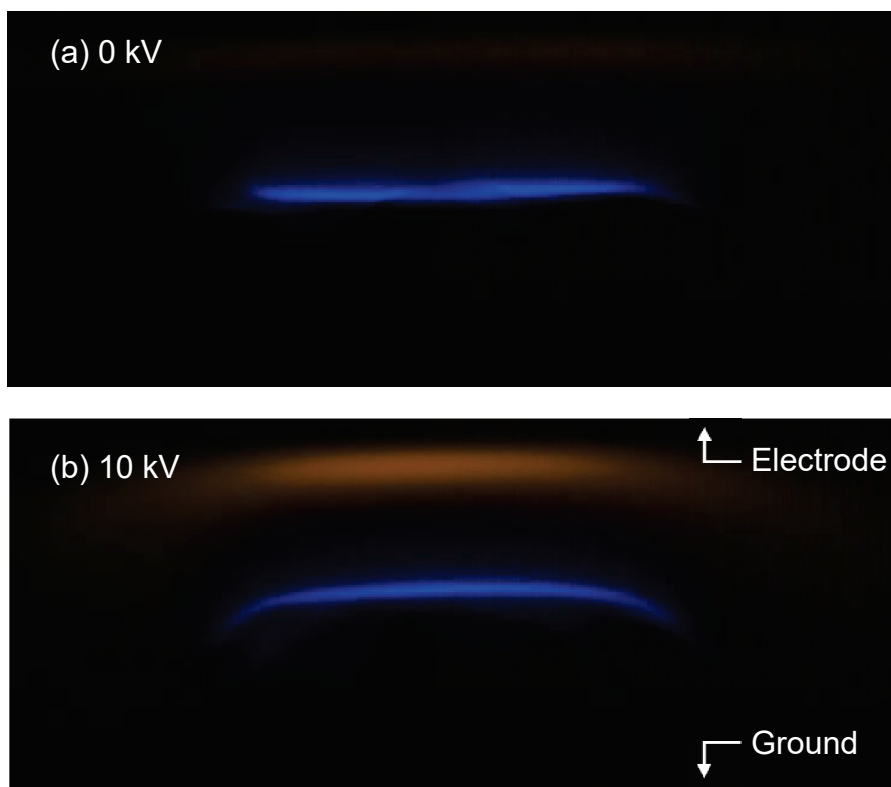


Fig. 2-3. Direct photograph of flat flame with applied voltage of (a) 0 kV, (b) 10 kV.

図 2-4 にそれぞれの電界印加条件における CH*自発光の平均強度を示した画像を示す。図 2-4 では、火炎の高さの比較のために、電界を印加しない条件における中心軸上の火炎位置を点線で示している。図 2-4 から分かるように、+10 kV の電界印加によって、平面火炎の中心部は画像上側に、周辺部は下側に移動することで火炎概形が上に凸の形状に変化している。中心軸上では、火炎は正の電圧が印加された高電圧電極側である上方向に近づいている。過去の報告においては、火炎は正に帯電しており、イオン風によって負電極側に移動すると報告されてきた[2,11]が、本研究における実験では、相対的に負の電荷を持つ接地電極側に火炎は移動せず、過去の報告と異なる傾向を示した。電界印加によって発生するクーロン力の影響によってイオンや電子などの荷電粒子の輸送特性が変化することから、伸長条件における層流燃焼速度も同様に影響を受ける可能性がある。電界によるイオンの拡散特性の変化が、火炎伸長による層流燃焼速度の減少効果が強化され、結果として火炎位置が上方向に移動したことが推察される。しかしながら、この仮説は本研究の実験結果のみを元にしており、さらなる検証が必要となる。一方で、-10 kV の電圧を印加した時には、火炎概形は大きく変化せず、火炎ははわずかに上昇したのみであった。負の印加電圧を印加した条件において、上方向への移動は負電極側への移動であることから、イオン風が上方向に働くことによって火炎が移動したことが推察される。

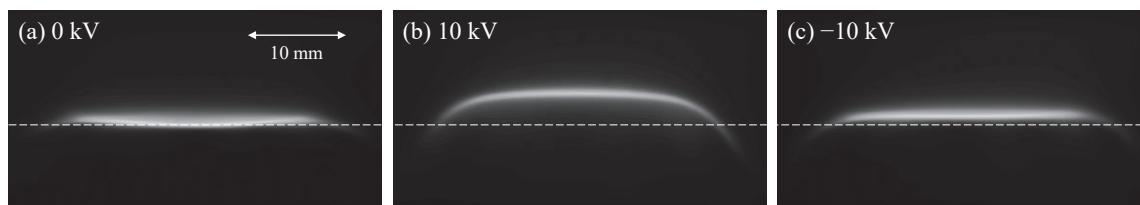


Fig. 2-4, CH* chemiluminescence of the flat flame a) w/o electric field, b) +10 kV, c) -10 kV at gap length of 20 mm, inlet velocity of 0.8 m/s, and equivalence ratio of 1.1, dot line indicates flame position w/o electric field.

Ren らの実験結果^[14]では、予混合平面火炎の衝突板に対して負の電圧を印加し、今回の実験結果とは異なり、接地電極側に火炎が移動する結果を報告した。この結果の違いは、火炎形状の違いに由来すると考えられる。Ren らの実験では、中心軸上の速度が周囲よりも遅くなる様に設計された多孔質をバーナ出口に使用しており、中心軸上で火炎が未燃側に尖った形状で形成していた。Ren らは荷電粒子の輸送特性を考慮した数値計算を行い、速度場が均一でないために陰イオンが中心の尖った場所に集中し、電荷の偏りによって体積力が働くことによって火炎形状が変化したと結論づけている。本研究における実験結果においては、速度分布が均質であったために、平面火炎形状が維持されていたので、火炎面に沿った陰イオンの移動が発生しないことが考えられる。その結果、電荷の偏りによって火炎の移動は発生しなかったと考えられる。

以上に示すように CH*自発光計測においても火炎概形の変化が観測されたことから、イオン風による流れ場の変化だけでなく、層流燃焼速度が変化している可能性が示された。以下では、将来的に計算による検証ができるように、半径方向の流速を持たず 1 次元での取り扱いが可能な中心軸上の火炎伝播に注目して考察を行う。

2.3.2. CH*自発光強度の軸方向分布

図 2-5 に代表的な印加電圧における、バーナ中心軸上の CH*自発光強度の分布を示す。発光強度が最大となる位置が火炎位置と対応している。図 2-5 に示すように、0 kV と比較して 5 kV の電圧を印加した条件では、火炎位置は上方向に移動する一方で、最大の CH*自発光強度は 0 kV の条件と比べて低下している。さらに、図 2-5 より、未燃側から最大の発光強度にかけての増加する曲線は 0 kV において急峻であり、5 kV と 10 kV の同じ領域において発光強度はなだらかである。反応帯に存在する H_3O^+ や C_3H_3^+ などの荷電粒子^[8]が、電界の印加によってバーナ側（未燃・接地電極側）に惹きつけられ、発光領域が未燃側に移動したことが推察される。図 2-5 には、負の印加電圧における CH*自発光の垂直な分布を合わせてプロットしている。図 2-5 に示すように、負の電圧を印加した条件では、CH*自発光の強度分布は大きく変化せず、わずかにガラス板側(既燃・高電圧電極側)に移動している。CH*の最大の自発光強度はわずかに上昇するものの、増加量は正の電圧を印加した条件と比べて小さい。負の印加電圧ではイオン風によって火炎の移動が発生したと考えられ、火炎概形に大きな変化を伴わずに平行移動したことによって発光強度に大きな変化が見られなかった理由であると推察される。次項では、これらの電界印加時に起こる火炎概形及び火炎位置の変化について詳細に考察する。

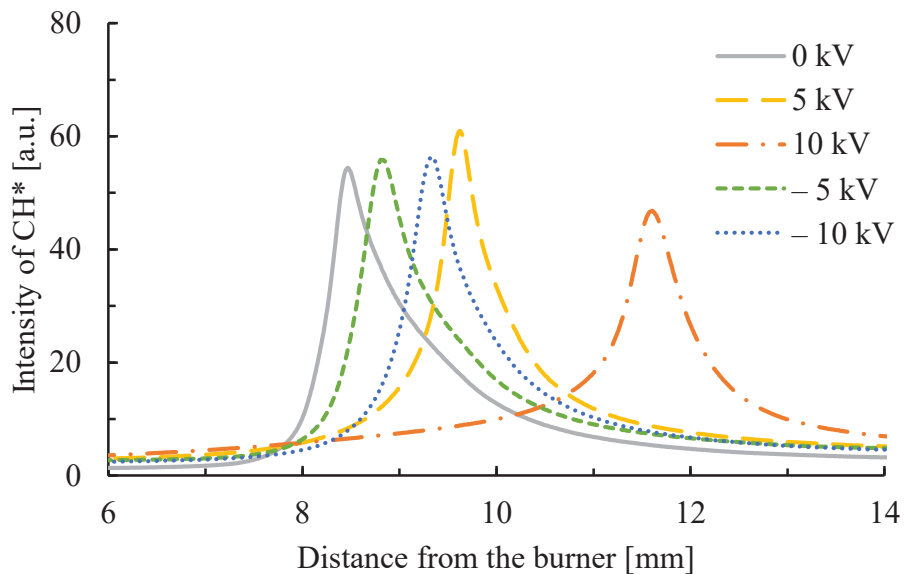


Fig. 2-5. Distribution of CH* chemiluminescence on the center axis of the burner under representative applied voltage.

次の節では、火炎位置、発光強度の幅および最大値に基づき、火炎形状に対する電界の影響を詳細に考察する

2.3.3. 電界強度に対する火炎位置の変化

図 2-6 に、印加電圧に対する、CH*自発光強度の最大値から得られた火炎位置の関係を示す。図 2-6 に示すように、正の電圧を高電圧電極に印加することによって火炎位置がガラス板に近づき、移動量は印加電圧の絶対値に対して線形であることがわかる。正の電圧を印加した条件と比べて、負の電圧の条件では火炎の位置の変化量が少ないことがわかる。

ここで、衝突流れに形成される火炎位置は、未燃領域に向かう燃焼速度と、ガラス板に向かって減少していく混合気流速が釣り合う位置に決定される。したがって、火炎位置のガラス板方向への移動は混合気流速の上昇、もしくは燃焼速度の低下という二つの原因が考えられる。負の電圧が印加された時には、予混合気の上方向の流速はイオン風によって加速され⁸⁾、火炎位置がガラス板側に移動する結果となる。正の電圧を印加した時には、負の条件と同じ強さの体積力が反対方向に働く。このことは、予混合気の上方向への流速が減少し、火炎位置はバーナ側に移動することになる。しかしながら、実験結果では火炎位置は反対方向に移動している。このことから、バーナ中心軸上の燃焼速度が減少したことによって火炎位置がガラス板側に移動したことが考えられる。

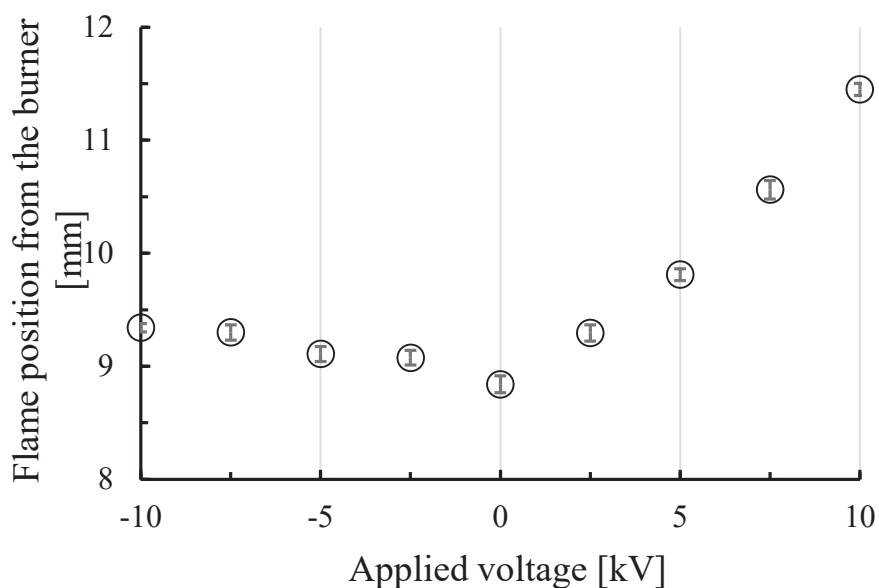


Fig. 2-6. Flame position on the center axis of the burner under representative applied voltage.

2.3.4. 最大発光強度

電界の印加による燃焼反応の変化を考察するために、 CH^* 自発光強度の最大値を調べた。図 2-7 に、印加電圧に対する、 CH^* 自発光強度の最大値の関係を示す。図 2-7 に示すように、負の電圧を印加した条件では、発光強度と火炎位置両方が線形に上昇している。荷電粒子にはたらくクーロン力の強度は電界の強度に対して線形に上昇することから、発光強度と火炎位置の上昇は、どちらもクーロン力の強度の増加に起因すると考えられる。クーロン力によって加速されたイオンと電子は、周囲の混合気分子との弾性衝突による運動量の交換を通してイオン風を形成し火炎位置の移動に寄与する。クーロン力によって加速されたイオンと電子は、発熱反応による混合気の温度上昇や電子衝突反応による励起を通して、 CH^* 濃度の増加によって発光強度を上昇させることが可能であると考えられる。

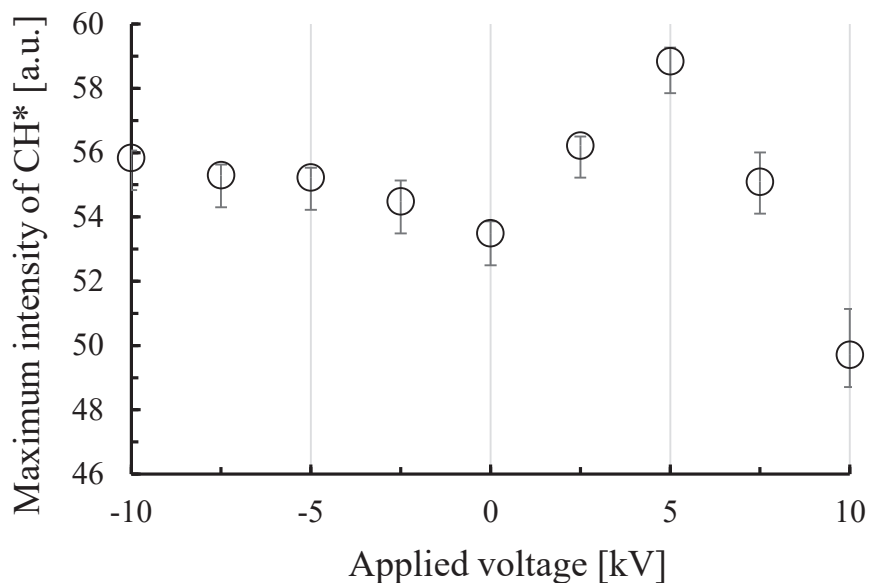


Fig. 2-7. Maximum intensity on the center axis of the burner under representative applied voltage.

一方で、正の電圧を印加した条件においては、火炎位置は電界の印加によって線形に上昇するものの、発光強度は 5 kV で最大となり減少に転じる。5 kV までの発光強度の上昇は、負の電圧を印加した条件と同様に、イオンと電子の加速による CH*濃度の上昇によるものであると考えられる。しかし、5 kV 以上の発光強度の減少を説明可能なメカニズムを検討する必要がある。この原因としては火炎位置がガラスに近づいたことによって、火炎からガラスへの熱損失が増加したこと、および陽イオンの未燃側への移動によって火炎帯が広がったことが考えられる。後者について、陽イオンは電子と比べて質量が重く衝突断面積が大きいので、正の電圧を印加すると、周囲の分子と衝突により運動量を交換しながら未燃側へと移動する。未燃側は温度が低く、反応物が存在することから、未燃側での反応の一部が進行することによって火炎帯が薄く広がったことが考えられる。

次に、火炎帯の広がりについて検討するために、電界の印加による CH*自発光の幅の変化について調べる。図 2-8 にそれぞれの電圧における CH*自発光の幅の変化を示す。CH*自発光の幅は CH*自発光の最大発光強度の相対値から取得した。考察のために、図 2-8 には CH*自発光の幅 $0.25 I_{\max}$ と $0.125 I_{\max}$, $0.5 I_{\max}$ をプロットしている。ここで I_{\max} は CH*自発光の最大の発光強度である。図 2-8 より、 $0.5 I_{\max}$ の結果では、正負どちらの電圧においても CH*自発光の幅はわずかに減少している。これは、電界の印加により発生しているクーロン力が物質拡散と熱拡散を強化しているためであると考えられる。

$0.25 I_{\max}$ として算出した CH*自発光の幅は、 $0.5 I_{\max}$ の結果と同様の傾向を示している。しかし、 $0.125 I_{\max}$ の条件では、CH*自発光の幅は 2.5 kV の電圧までは減少するが、5 kV 以上の電圧を印加すると大きく増加している。この傾向は、5 kV の電圧の印加によって CH*自発光の最大強度が減少に転じたことと関係していると考えられる。最大の発光強度が減少

し $0.5 I_{\max}$ としての CH* 自発光の幅も減少したものの、発光強度の分布が未燃側に広がったことから $0.125 I_{\max}$ としての CH* 自発光の幅は増加したと考えられる。

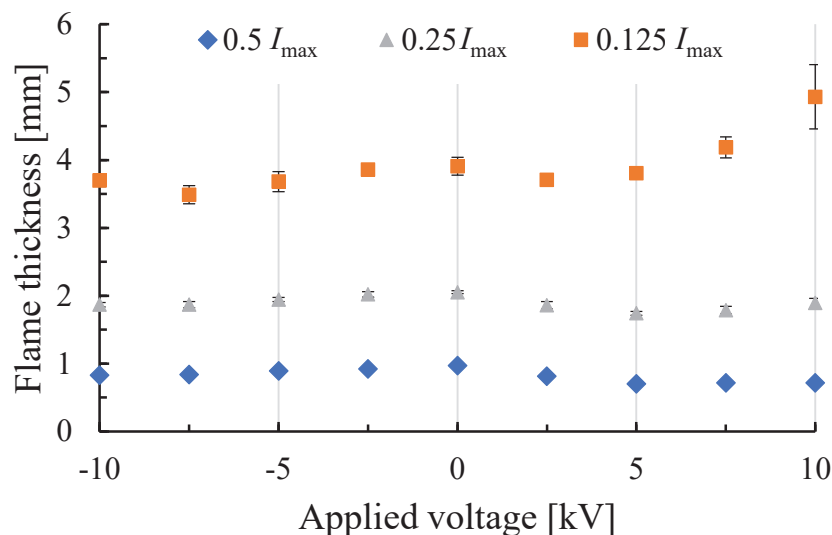


Fig. 2-8. Width of CH* chemiluminescence on the center axis of the burner under representative applied voltage.

2.3.1. 既燃ガスの発光スペクトル

既燃ガスの赤橙色の発光を調べるために分光計測を行った。正の電荷を高電圧電極に印加したときには、ガラス板周辺の赤橙色の発光の強度は顕著に増加している。図 2-9 に赤橙色の発光が存在している領域の発光スペクトルを、HITRAN^[15]を用いて計算された水蒸気 of 発光スペクトルとともに示す。図 2-9 に示すように、実験で得られた結果と計算された水蒸気 of スペクトルは良好な一致を示す。したがって、赤橙色は水蒸気から発生していると考えられる。0 kV と -10 kV では、水蒸気 of 発光スペクトルはほとんど同じであるが、10 kV の条件では顕著に増加している。水蒸気 of 発光強度の増加は伝熱量が増加したことによるガラス板の温度上昇、もしくは電界によって加速された電子による反応によって発生していると考えられる。ただし、定常の確認のために放射温度計により計測していたガラス板上面の温度は、5 kV の正の電圧の印加によって 4 分間で 5 K 程度の低下、-5 kV の負の電圧の印加により 5 分間で 1 K 程度上昇した。したがって、ガラス板の温度上昇の増加ではなく、反応によって発光強度が増加している可能性が高い。温度分布及び局所の電界強度の計測を基にした詳細な考察が必要となる。

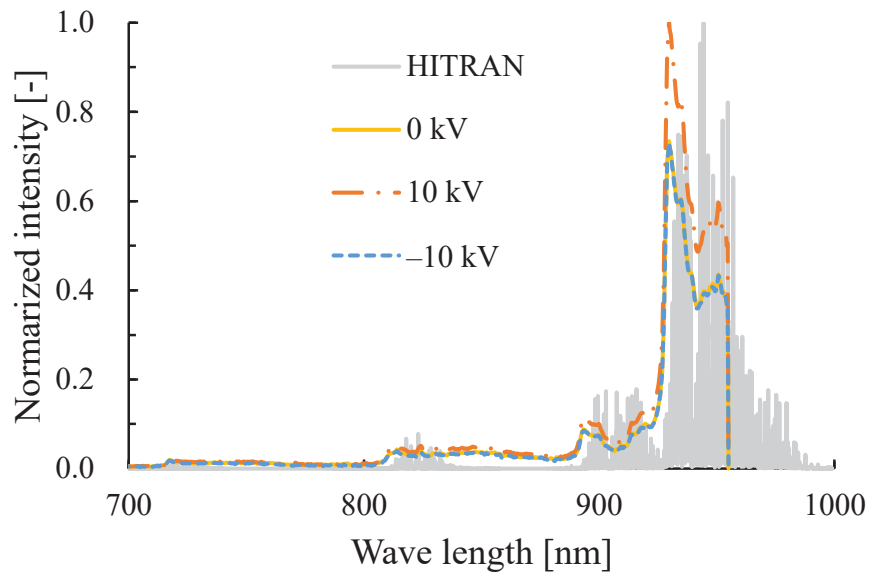


Fig. 2-9. Emission spectrum of burnt gas, gray line is emission spectrum of water vapor calculated by HITRAN.

2.4. 結言

本章では、電界を衝突流れに形成された平面予混合火炎に印加することによって、火炎位置の移動と発光強度の変化を計測した。

これにより、以下の結論を得た。

1. 電界の極性に関わらず、電界の印加によって火炎は流れ場下流方向に移動する。
2. 負の電圧を印加した条件では、主にイオン風の影響によって火炎が流れ場下流方向に移動する。
3. 正の電圧を印加した条件では、火炎はイオン風の影響で予想される流れ場上流方向への移動とは逆方向（流れ場下流方向）に移動する。
4. 電界を印加すると、火炎概形が変形し、CH*自発光強度分布から判断される反応領域が未燃側に広がる。

以上の結果より、電界によって火炎の挙動に影響を及ぼすことがわかった。しかし、電界による反応への影響は限定的であり、反応に対する明確な影響を得るためには、放電を伴う場を検討する必要がある。次章以降では、放電による燃焼反応への影響について検討する。

参考文献

1. B.W. Thomas, The Bakerian Lecture: on some new Electro-chemical Phenomena, *Phil. Trans. R. Soc.* 104 (1814) 51-61.
2. J. Lawton, F.J. Weinberg, *Electrical aspects of combustion*, Clarendon Press, U.K., (1969) 292.
3. J.S. Fox, I. Mirchandani, Influence of electric fields on burning velocity, *Combust. Flame* 22 (1974) 267–268.
4. D.G. Park, S.H. Chung, M.S. Cha, Bidirectional ionic wind in nonpremixed counterflow flames with DC electric fields, *Combust. Flame* 168 (2016) 138–146.
5. M.S. Cha, Recent Understanding with Flames under External Electric Fields, 12th Asia-Pacific Conference on Combustion, Fukuoka, Japan, (2019).
6. Yuan Xiong, Dae Geun Park, Bok Jik Lee, Suk Ho Chung, Min Suk Cha, DC field response of one-dimensional flames using an ionized layer model, *Combust. Flame* 163 (2016) 317–325.
7. J. Prager, U. Riedel, J. Warnatz, Modeling ion chemistry and charged species diffusion in lean methane–oxygen flames, *Proc. Combust. Inst.* 31 (2007) 1129–1137.
8. A.B.S. Alquaity, C. Bingjie, H. Jie, S. Hatem, B. Memdouh, K. Yasin, K. Tina, S.M. Sarathy, B. Fabrizio, F. Aamir, *Proc. Combust. InstProc. Combust. Inst.* 36 (2017) 1213–1221.
9. J. Han, M. Belhi, F. Bisetti, S.M. Sarathy, Numerical modelling of ion transport in flames, *Combust. Theory Model.* 19 (2015) 744–772.
10. M. Belhi, B.J. Lee, M.S. Cha, H.G. Im, Three-dimensional simulation of ionic wind in a laminar premixed Bunsen flame subjected to a transverse DC electric field, *Combust. Flame* 202 (2019) 90–106.
11. C.K. Law, *Combustion Physics*, Cambridge University Press, U.S.A., (2010) 409.
12. M. Matalon, On Flame Stretch, *Combust. Sci. Technol.* 31 (1983) 169–181.
13. C. Li, X. Wu, Y. Li, X. Wei, Experimental study of positive and negative DC electric fields in lean premixed spherically expanding flames, *Fuel* 193 (2017) 22–30.
14. Y. Ren, W. Cui, H. Pitsch, S. Li, Experimental and numerical studies on electric field distribution of a premixed stagnation flame under DC power supply, *Combust. Flame* 215 (2020) 103–112.
15. I.E. Gordon, L.S. Rothman, R.J. Hargreaves, R. Hashemi, E.V. Karlovets, F.M. Skinner, E.K. Conway, C. Hill, R.V. Kochanov, Y. Tan, P. Wcisło, A.A. Finenko, K. Nelson, P.F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K.V. Chance, A. Coustenis, B.J. Drouin, J.–M. Flaud, R.R. Gamache, J.T. Hodges, D. Jacquemart, E.J. Mlawer, A.V. Nikitin, V.I. Perevalov, M. Rotger, J. Tennyson, G.C. Toon, H. Tran, V.G. Tyuterev, E.M. Adkins, A. Baker, A. Barbe, E. Canè, A.G. Császár, A. Dudaryonok, O. Egorov, A.J. Fleisher, H. Fleurbaey, A. Foltynowicz, T. Furtenbacher, J.J. Harrison, J.–M. Hartmann, V.–M. Horneman, X. Huang, T. Karman, J. Karns, S. Kassı, I. Kleiner, V. Kofman, F. Kwabia–Tchana, N.N. Lavrentieva, T.J. Lee, D.A. Long, A.A. Lukashvskaya, O.M. Lyulin, V.Yu. Makhnev, W. Matt, S.T. Massie, M. Melosso, S.N.

Mikhailenko, D. Mondelain, H.S.P. Müller, O.V. Naumenko, A. Perrin, O.L. Polyansky, E. Raddaoui, P.L. Raston, Z.D. Reed, M. Rey, C. Richard, R. Tóbiás, I. Sadiek, D.W. Schwenke, E. Starikova, K. Sung, F. Tamassia, S.A. Tashkun, J. Vander Auwera, I.A. Vasilenko, A.A. Vigin, G.L. Villanueva, B. Vispoel, G. Wagner, A. Yachmenev, S.N. Yurchenko, The HITRAN2020 molecular spectroscopic database, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 277 (2022) 107949.

第3章 放電を加えたアンモニア予混合気の火炎伝播過程

3.1. 緒言

アンモニアは常温常圧における空気との予混合気の層流燃焼速度が最大でも6から8 cm/sであり、炭化水素系燃料と比較して低い^[1]。そのため、既存の実機においてアンモニアを燃料として利用するためには、アンモニアの層流燃焼速度を上昇させる必要がある。層流燃焼速度を上昇させるための取り組みには、酸素富化燃焼^[2]や、水素^[3]やメタン^[4]などの燃料との混合がある。燃料や酸化剤の供給経路の改造を行わずに、既存の設備でアンモニアを燃料として利用するためには、化学反応の促進によって燃焼速度を上昇させることが求められる。第1章でも述べた様に、非平衡プラズマは低いガス温度を保ちながら電子やイオンに加えて、電子衝突反応で励起された分子を作り出すことが可能であることから、化学反応の促進に対して効果があると期待されている。Okunamiらは非平衡プラズマ支援燃焼によるアンモニアの層流燃焼速度の上昇に着目し、未燃のアンモニア/空気予混合気への非平衡プラズマの放電の一つである誘電体バリア放電(Dielectric Barrier Discharge: DBD)を重畳し、アンモニア/空気予混合気の層流燃焼速度が上昇することを実験的に示した^[5]。Okunamiらの実験結果に対する考察として、非平衡プラズマによって発生した活性化学種が層流燃焼速度の上昇に影響した可能性について言及されているが、非平衡プラズマによって発生する化学種の特定、および層流燃焼速度の上昇につながる反応に関する知見は得られていない。

水素やメタンなどの単純な構造の燃料種については、衝突断面積というプラズマの反応計算に必要なデータベースが比較的整理されていることから、詳細なプラズマの反応を考慮することで酸化過程を模擬する研究がおこなわれている。Starikovskaiaらは、ナノ秒のパルス放電により発生する高速電離波(Fast Ionization Wave : FIW)を水素の酸化に用いた実験を再現するゼロ次元の反応計算を行った^[6]。圧力1–8 Torr、常温、量論の水素空気混合気に対してFIWを適用した結果について、750化学種8700反応で構成される反応モデルを使用したゼロ次元の数値計算を行った。計算の結果、水素の絶対密度は実験結果とのよい一致を示し、放電後のナノ秒の時間スケールでは励起反応、数ミリ秒ではラジカルが関与する反応など、それぞれの時間帯で重要な反応過程が異なっていることを明らかにした。放電によるラジカルの生成と反応のタイムスケールの違いを利用して、計算負荷を低減しながら非平衡プラズマの反応と燃焼の反応を分離して解く手法が提案されている。滝田らはメタン/空気予混合器への放電によるナノ秒スケールでのラジカルの生成を計算し、その後にメタン燃焼を考慮した反応機構であるGRI-mech 3.0^[7]を用いた自着火の計算を行うことで、放電時間が着火遅れ時間に与える影響を調べた^[8]。解析の結果、印加時間が長いほど、また印加する電場の強さが強いほど、着火遅れ時間が短くなることを示した。一方で、新燃料であるアンモニアについては、どの反応が重要であるかが十分明らかにされていないだけでなく、酸素や窒素などの空気の構成分子よりもイオン化エネルギーが小さく電離しやすい。したが

って、アンモニアについては炭化水素系燃料と異なる放電の化学反応が発生していることが予想される。したがって、詳細なプラズマの反応を考慮することによってアンモニアに対する非平衡プラズマ支援燃焼のモデル化の手法を検討する必要がある。

本研究では、放電によって反応に影響を及ぼすことで燃焼の制御に重要となる評価指標への影響を評価することを目的とする。そこで本章では、放電によるアンモニアの層流燃焼速度の上昇のメカニズムを明らかにすることを目的として、非平衡プラズマの反応を考慮した数値計算を行う。特に、電子衝突反応に対する考察を加えるために、プラズマの反応^[9-12]と燃焼の反応^[13]を組み合わせて反応機構を作成し、非平衡プラズマが層流燃焼速度に及ぼす影響についての数値計算を行う。非平衡プラズマを発生させる電界の印加時間が層流燃焼速度とアンモニアの分解割合に与える影響についての考察を行う。

3.2. 計算モデルおよび手法

本章では、アンモニア空気予混合気の燃焼場として、Okanami らの実験^[5]を模擬した計算対象となる系を設定した。Okanami らは、外側に板状の電極を取り付けた石英ガラス製のバーナに対して、酸素富化されたアンモニア/酸素/窒素混合気の予混合火炎を形成し、火炎上流の未燃部分に対して DBD を印加することによって、層流燃焼速度が上昇することを報告した。本章でも同様に、上流で非平衡プラズマの放電を受けた混合気が、下流で火炎を形成している系を対象とする。図 3-1 に計算領域の概略図を示す。非平衡プラズマと燃焼の化学反応のタイムスケールの違いによる計算の困難を回避するために、対象とする系を領域①と領域②の二段階に分けて計算を行った。

はじめに、上流での非平衡プラズマの放電部分が空間的に均質であることを仮定して、等温過程のゼロ次元の完全混合反応器(Perfectly Stirred Reactor: PSR)として領域①をモデル化した。PSR の計算には、燃焼反応計算の化学反応と熱力学データベースを利用可能なパッケージである CHENMKIN-II の SNEKIN^[14]を用いた。次に、放電の下流で形成される火炎を 1次元の層流予混合火炎として領域②をモデル化し、CHEMKIN-II パッケージの PREMIX^[15]を用いて計算を行い、異なる電界の印加時間における層流燃焼速度を取得した。電界の印加時間はプラズマの放電時間と対応している。

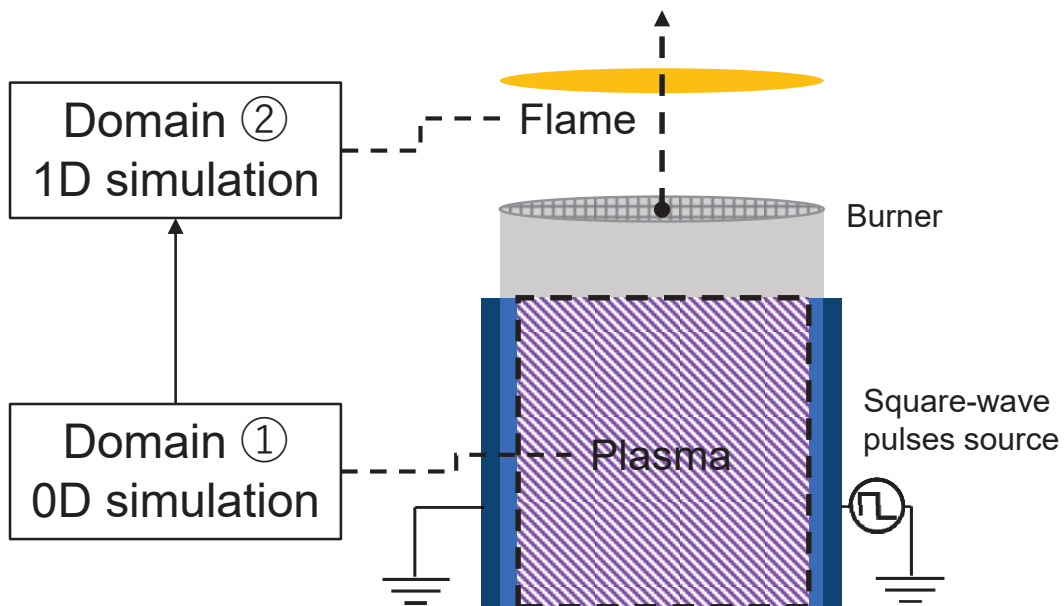


Fig. 3-1. Schematic of the configuration and simulation domains: domain ①, nonequilibrium plasma discharge in a flow reactor; domain ②, flat flame depicted as orange area.

Okanami らの実験では、大気圧条件において peak-to-peak 電圧が 22–30 kV の正弦波を 4 mm の距離を持つ未燃部に印加している。数値計算においては、簡単化のために固定した換算電界を与える。本章では、時間平均の値として 100 Td として設定した。実験における放電部の予混合気の滞在時間は 1 ms 程度であるが、数値計算においては電界の印加時間は数 10 ナノ秒で燃焼の促進効果が十分得られた(後述, 図 3-6 参照)。放電時間による影響度合いに表れる相違は、本モデルにおいて換算電界を一定として取り扱うこと、および電子と重粒子の反応機構が完全に構築されていないことが原因であると考えられる。しかしながら、電子衝突反応によるアンモニアの分解を考慮できていることから、本章で用いているモデルで放電時間に対する傾向を追うことは可能である。

非平衡プラズマ支援燃焼を反応計算として取り扱う際には、化学反応をどのようにモデル化するかが問題となる。燃焼の反応計算を行う際には、式(1.1)のように、反応速度定数 k はガス温度 T_g を考慮したアレニウス型の反応速度を用いてモデル化している。

$$k = AT_g^\beta \exp\left(\frac{E}{RT_g}\right) \quad (3.1)$$

ここで、 A は頻度因子、 β は温度指数、 E は活性化エネルギーである。サンディア国立研究所で開発された化学反応解析コードの CHEMKIN では、式(1.1)に従って A と β 、 E を素反応ごとに記述した詳細反応機構を読み込むためのフォーマットが整備された。この CHEMKIN フォーマットに従って数 10~数 10,000 の素反応を含む反応機構が開発されており、着火遅れ時間や層流燃焼速度や化学種の濃度の予測が可能となっている。反応計算だけでなく、多

次元の流動計算についても CHEMKIN フォーマットの詳細反応機構を元にして化学反応がプログラムの入力とされる。

燃焼の反応計算においては、(i) ガス温度が電子温度と平衡状態であり、(ii) 分子の運動エネルギーの分布がボルツマン分布に従うという仮定のもとで、平均の運動エネルギーとしてのガス温度のみに依存した形式で反応速度定数が表現されている。しかしながら、非平衡プラズマでは、電子とイオンが電界から受けるクーロン力によって加速されることによって非平衡状態となっている。そのため、非平衡プラズマの内部では中性粒子の平均の運動エネルギーに対応しているガス温度と電子温度が異なっており、イオンや電子の関与する反応は、ガス温度とは別に電子温度 T_e に依存した式によって反応速度定数が計算される。

$$k = AT_e^\beta \exp\left(\frac{E}{RT_e}\right) \quad (3.2)$$

さらに、電子は衝突断面積がイオンよりも小さいことから周囲とのエネルギーの交換が起こりにくく、イオンと比べて高いエネルギーを持つ。そのため、エネルギー分布がボルツマン分布から異なっており、平均電子温度ではなく電子のエネルギー分布関数 (Electron Energy Distribution Function: EEDF) と衝突断面積を考慮して反応速度が計算される。電界を印加している際の EEDF は、電子衝突反応の衝突断面積 σ を元にして、混合気の実分率 X と電界強度 E と分子数密度 N の商である換算電界 E/N を指定して、ボルツマン方程式を解くことによって決定される。EEDF から計算される電子衝突反応の反応速度定数は以下のように表現することができる^[16]。

$$k = f(\sigma, X, E/N) \quad (3.3)$$

非平衡プラズマ支援燃焼の数値計算では、(3.1–3.3)式で表される反応をどれだけの解像度で考慮するかが重要になる。また、燃料種の種類によっては、電子衝突反応の衝突断面積や励起分子との反応速度定数として利用できるデータが少ないことが問題となる。従って、計算負荷と利用できるデータの有無、考慮すべき反応をうまく設計する必要がある。

表 3-1 に、本章において考慮した反応機構を示す。非平衡プラズマを模擬した化学反応としては、神原らが作成したアンモニアと窒素の反応^[10,11]、Meeks らによる酸素の反応^[12]、Ombrello らのオゾンの反応^[9]を使用した。なお、領域②においてはガス温度に依存した反応のみを考慮しているが、領域①においては電子温度に依存する電子衝突反応も考慮している。電子衝突反応の反応速度定数は電子温度の関数であることから、放電中の平均電子温度をボルツマン方程式解析ソフトウェアである BOLSIG+を使用して計算した。ここで、 N_2 、 O_2 、 NH_3 の衝突断面積のデータは文献^[17]から取得した。電子衝突反応とイオンの関与する反応の反応速度定数は BOLSIG+の計算により取得した。しかしながら、CHEMKIN-II で取り扱うことのできる反応速度定数は式(3.1)のようなガス温度の関数のみである。そこで BOLSIG+で計算された電子温度を基に反応速度定数を計算し、頻度因子 A の値として設定し、温度指数と活性化エネルギー E を 0 にすることによってガス温度に依存しない定数として与えることにより考慮した。表 3-2 には領域①で使用した反応機構を示している。この反

応機構では、 NH_3^+ と N_2^+ 、 N^+ 、 H^+ 、および O_2^+ を陽イオンとして考慮している。陰イオンとしては O_2^- と O^- を反応機構に含んでいる。電氣的に励起された化学種として、 $\text{O}(1\text{S})$ を O^* という表記で考慮している。

Table 3-1. Mechanisms used in the simulation of “domain 1” and “domain 2”.

		Domain 1	Domain 2
Combustion kinetics		–	Lindstedt’s ammonia oxidation model ^[13]
Plasma chemistry	NH_3	Ionization, recombination, dissociation ^[10]	Recombination, dissociation, attachment, charge exchange ^[10]
	O_2	Ionization, excitation, dissociation, attachment ^[12]	Ionization, de-excitation, attachment, charge exchange ^[12]
	N_2	–	De-excitation ^[11]
	O_3	Reaction related with ozone ^[9]	

Table 3-2. Mechanism used in “domain 1”; T : gas temperature, R : universal gas constant, units are molecules, centimeters and Kelvin.

Reaction	Rate coefficient	Reference
1. $\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}$	$1.14 \times 10^{14} T^{-0.7}$	[10]
2. $\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}$	$3.39 \times 10^{27} T^{-2.5}$	[10]
3. $\text{NH}_3^+ + \text{e} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$	1.35×10^{15}	[10]
4. $\text{NH}_3^+ + \text{e} \rightarrow \text{NH} + 2\text{H}$	2.54×10^{14}	[10]
5. $\text{NH}_3 + \text{e} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H} + \text{e}$	5.55×10^{13}	[10]
6. $\text{NH}_3 + \text{e} \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2 + \text{e}$	1.97×10^{13}	[10]
7. $\text{NH}_3 + \text{e} \rightarrow \text{NH} + 2\text{H} + \text{e}$	1.39×10^{15}	[10]
8. $\text{NH}_3 + \text{e} \rightarrow \text{NH}_3^+ + 2\text{e}$	1.97×10^{15}	[10]
9. $\text{H} + \text{e} \rightarrow \text{H} + \text{e}$	1.74×10^{15}	[10]
10. $\text{H} + \text{e} \rightarrow \text{H}^+ + 2\text{e}$	6.38×10^{14}	[10]
11. $\text{N} + \text{e} \rightarrow \text{N}^+ + 2\text{e}$	9.19×10^{14}	[10]
12. $\text{N}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{N} + \text{e}$	$2.61 \times 10^{19} T^{-0.5} \exp(-27878/RT)$	[10]
13. $\text{N}_2^+ + \text{e} \rightarrow 2\text{N}$	$1.82 \times 10^{20} T^{-0.93} \exp(-820/RT)$	[10]
14. $\text{O}_2 + \text{e} \rightarrow \text{O} + \text{O}^* + \text{e}$	3.03×10^{12}	[12]
15. $\text{O}^2 + \text{e} \rightarrow \text{O}^{2+} + 2\text{e}$	2.77×10^8	[12]
16. $\text{O}^2 + \text{e} \rightarrow \text{O} + \text{O}^-$	1.43×10^{11}	[12]
17. $\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{O}^+ + 2\text{e}$	2.81×10^7	[12]

18.	$O^* + e \rightarrow O^+ + 2e$	5.39×10^8	[12]
19.	$O^- + e \rightarrow O + 2e$	2.44×10^{14}	[12]
20.	$O + 2e \rightarrow O^- + e$	3.63×10^{17}	[12]
21.	$N_2 + e \rightarrow 2N + e$	6.39×10^{13}	[11]
22.	$O_3 + O_2 \rightarrow O_2 + O + O_2$	$1.54 \times 10^{14} \exp(98759/RT)$	[9]
23.	$O_3 + O \rightarrow O_2 + O + O$	$2.48 \times 10^{15} \exp(95090/RT)$	[9]
24.	$O_3 + O_3 \rightarrow O_2 + O + O_3$	$4.40 \times 10^{14} \exp(96500/RT)$	[9]
25.	$O_3 + N_2 \rightarrow O_2 + O + N_2$	$4.00 \times 10^{14} \exp(94839/RT)$	[9]
26.	$O_2 + O + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$3.26 \times 10^{19} T^{-2.1}$	[9]
27.	$O_2 + O + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$	$1.60 \times 10^{14} T^{-0.4} \exp(-5820/RT)$	[9]
28.	$O_2 + O + O \rightarrow O_3 + O$	$2.28 \times 10^{15} T^{-0.5} \exp(-5820/RT)$	[9]
29.	$O_2 + O + O_3 \rightarrow O_3 + O_3$	$1.67 \times 10^{15} T^{-0.5} \exp(-5820/RT)$	[9]
30.	$O_2 + O_2 \rightarrow 2O + O_2$	$9.80 \times 10^{24} T^{-2.5} \exp(493988/RT)$	[9]
31.	$O_2 + O \rightarrow 2O + O$	$3.50 \times 10^{25} T^{-2.5} \exp(493988/RT)$	[9]
32.	$O_2 + O_3 \rightarrow 2O + O_3$	$1.20 \times 10^{19} T^{-1.0} \exp(493988/RT)$	[9]
33.	$O_2 + H_2O \rightarrow 2O + H_2O$	$1.20 \times 10^{19} T^{-1.0} \exp(493988/RT)$	[9]
34.	$2O + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$1.50 \times 10^{16} T^{-0.4}$	[9]
35.	$2O + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	$6.00 \times 10^{13} \exp(-7489/RT)$	[9]
36.	$2O + O \rightarrow O_2 + O$	$5.34 \times 10^{16} T^{-0.4}$	[9]
37.	$2O + O_3 \rightarrow O_2 + O_3$	$1.30 \times 10^{14} \exp(-7489/RT)$	[9]
38.	$2O_2 \rightarrow O_3 + O$	$1.20 \times 10^{13} \exp(420120/RT)$	[9]
39.	$O_3 + O \rightarrow 2O_2$	$4.82 \times 10^{12} \exp(17142/RT)$	[9]
40.	$O_3 + H \rightarrow O_2 + OH$	$6.87 \times 10^{13} \exp(3640/RT)$	[9]
41.	$O_2 + OH \rightarrow H + O_3$	$4.40 \times 10^7 T^{-1.4} \exp(329440/RT)$	[9]
42.	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$9.60 \times 10^{11} \exp(8322/RT)$	[9]
43.	$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2O_2$	$1.66 \times 10^{19} T^{-0.3} \exp(8322/RT)$	[9]

領域①の計算条件のパラメータは滞留時間と換算電界である。本解析では、換算電界を一定として滞留時間を変更して計算を行った。Paiらは電極間の領域において電界が均質に分布しており、放電が均質に成長していることを報告している^[18]。このことから、換算電界の空間分布は一定であると想定することで、0次元の反応計算によるモデル化は妥当であると考えられる。

領域②では燃焼の反応と、放電によって励起された化学種の脱励起、イオンと電子の再結合、電子の付着を考慮した反応機構を使用した（表 3-1 参照）。Lindstedt らのアンモニア酸化の反応機構^[13]を使用した。図 3-2 に、武石らが実験により取得した酸化剤中の酸素濃度が 30% のときのアンモニア火炎の層流燃焼速度の Lindstedt らの反応機構を用いた数値計算の結果との比較を示す^[2]。図 3-2 より層流燃焼速度の当量比に対する傾向は実験値に対してよい一致を示した。したがって、Lindstedt らの反応機構を用いて、ガス組成の変化による層流燃焼速度に対する影響の質的な考察は可能であると考えられる。

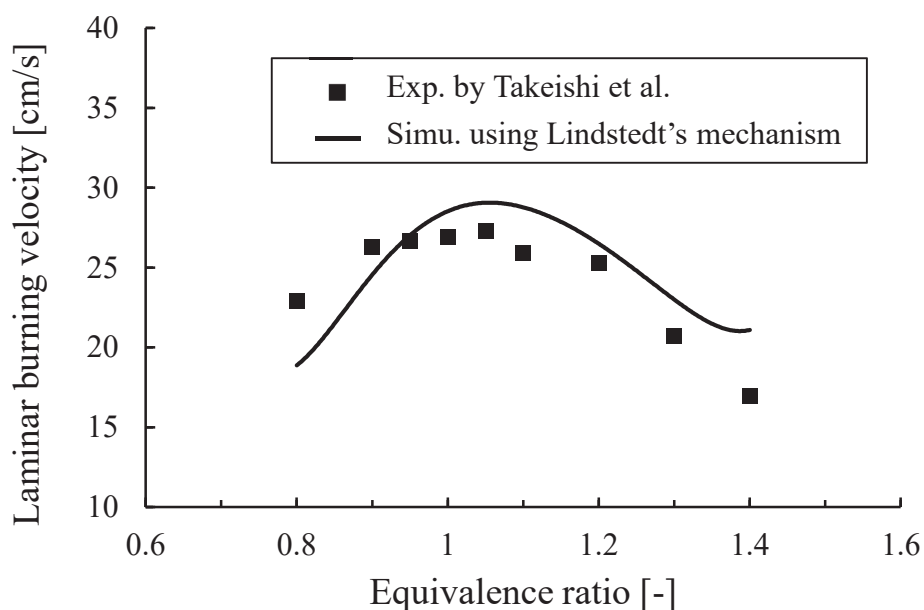


Fig. 3-2. Comparison of the laminar burning velocity of the ammonia flame in the oxygen mole fraction in the oxidizer: 30% between the experiment performed by Takeishi et al.^[2] and the simulation with the mechanism from Lindstedt et al.

CHEMKIN-II を用いた数値計算には、各化学種の熱力学データと輸送係数のデータが必要となる。しかしながら、放電によって励起された化学種やイオンの熱力学データと輸送係数のデータはこれまでの燃焼の反応計算では考慮されることが少なかった。そこで、励起化学種とイオンの熱力学データは基底状態と同じものを用いた。非平衡プラズマの放電中の電子は通常の電子よりも高いエネルギーを持つことから、平均電子エネルギーを考慮して電

子のエンタルピーを設定した。基底状態の化学種については、Burcat が配布している熱力学データ^[19]を用いた。

輸送係数データについても同様に、励起化学種とイオンは基底状態の化学種のものと同じ取り扱いとした。輸送係数データは電界が印加されていない領域②でのみ使用されているため、イオンの輸送係数の違いは数値計算の結果に大きな影響を及ぼしていないと考えられる。

初期条件として、電子のモル分率 10^{-10} だけ混合気に追加した。また、アンモニア燃焼の計算の収束性から、酸化剤の酸素濃度を 30% だけとした条件で計算を行った。

3.3. 計算結果および考察

3.3.1. 非平衡プラズマが層流燃焼速度に及ぼす影響

領域①における SENKIN を用いた等温過程のゼロ次元解析によって、非平衡プラズマの放電による化学種組成の変化を調べた。図 3-3 に NH_3 , O_2 , N_2 , H_2 と言った安定な分子と H, N, O 原子, NH, NH_2 ラジカルおよび電子のモル分率の時間変化を示す。ここで、時刻ゼロは混合気への電圧の印加が開始された時刻を表している。図 3-3 に示すように、アンモニアのモル分率は電界印加の時間の経過とともに減少していることから、アンモニアが電界の印加によって分解されたと考えられる。一方で、アンモニアの分解の結果として、 NH_2 , NH ラジカル及び N, H 原子のモル分率は増加している。さらに、図 3-3 より、O 原子と N 原子もまた、 O_2 分子と N_2 分子の分解により生成されている。

燃料と酸化剤中に含まれる化学種のイオン化エネルギーは、 O_2 が 12.07 eV^[20], N_2 が 15.58 eV^[21], NH_3 が 10.02 eV^[22]である。 NH_3 の分解が最も速いことは NH_3 のイオン化エネルギーが最も小さいことと合致している。図 3-3 に示したように、領域①のプラズマが関与する反応は、電界の印加時間に対して加速度的に進行している。プラズマに関する反応の進行度を表すために、アンモニアの分解率 χ_{NH_3} を以下の式のように定義する。

$$\chi_{\text{NH}_3} = \frac{\text{NH}_3(0) - \text{NH}_3(p)}{\text{NH}_3(0)} * 100 \quad (3.1)$$

ここで、 $\text{NH}_3(0)$, $\text{NH}_3(p)$ はそれぞれ、放電開始時刻と計算時刻における NH_3 のモル分率を示している。

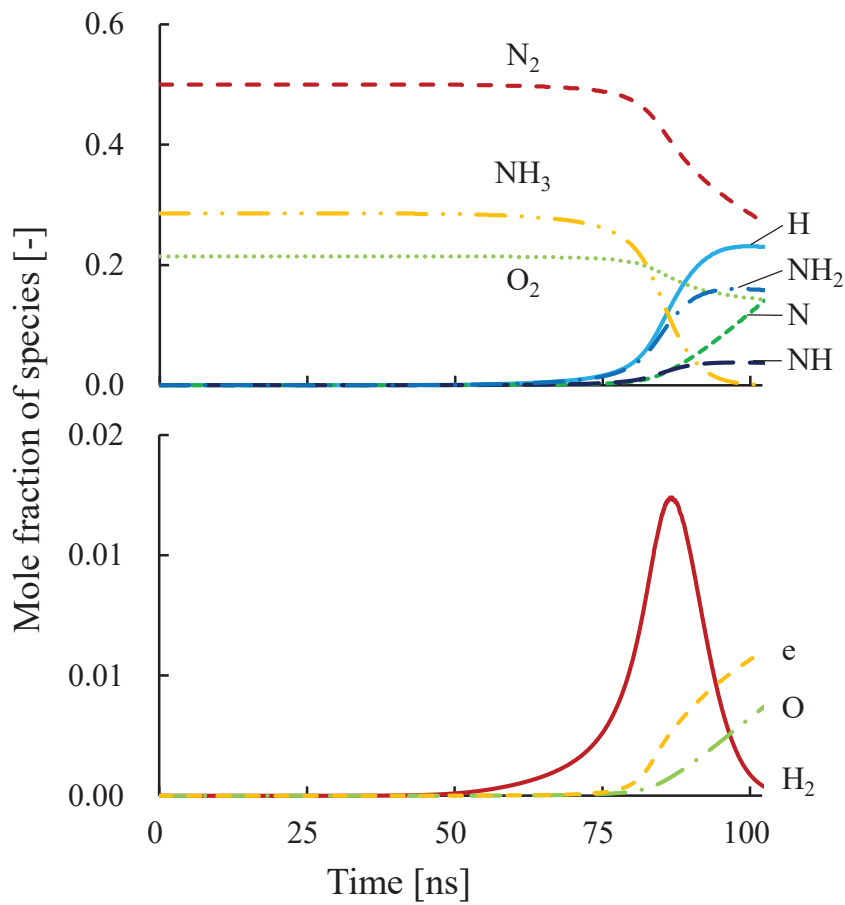


Fig. 3-3. Mole fractions of O₂, N₂, NH₃, H₂, H, N, and O atoms and NH and NH₂ radicals and of the electron in “domain 1” predicted in the zero-dimensional simulation for the isothermal process by nonequilibrium plasma for equivalence ratio = 1.0; E/N = 100 Tb.

領域①で計算された化学種組成を領域②における入り口の組成として、PREMIX を用いて平面火炎の計算を行った。領域①での計算時間は電界の印加時間とみなすことができる。図 3-4 にアンモニアの分解率が 20%の化学種組成の条件における、領域②の PREMIX の計算で得られた温度とラジカルのモル分率の分布を示す。入口条件として与える化学種組成は非平衡プラズマの放電後の化学種組成であることから、バーナ入り口付近では多量の N 原子と H 原子が含まれている。図 3-4 に示す通り、火炎帯における温度上昇に比べて、比較的小さな温度上昇がバーナの入り口付近で発生している。

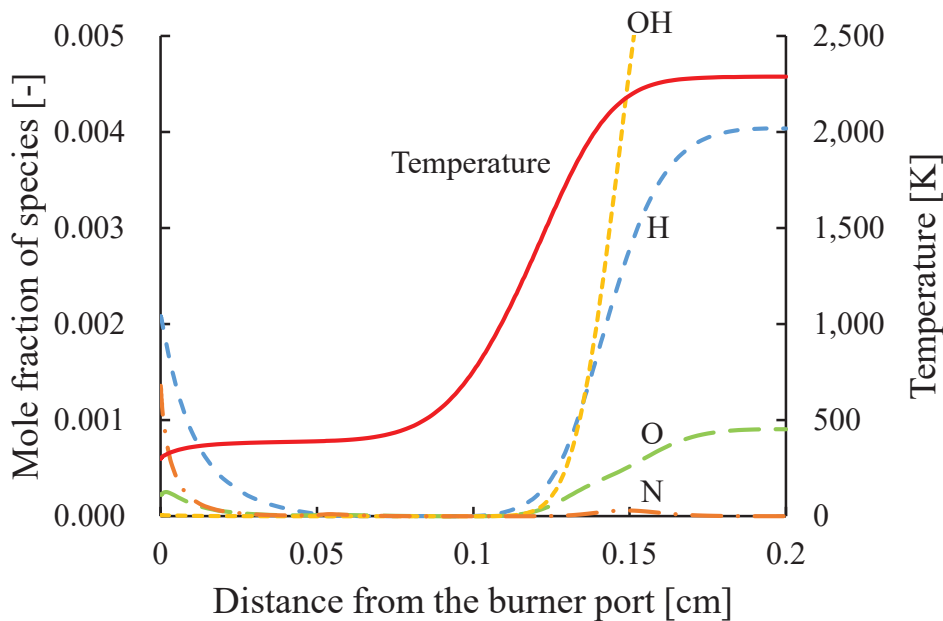


Fig. 3-4. Temperature and mole fractions of H, N, and O atoms and OH radical in “domain 2” predicted in the simulation of the flat flame when the degree of ammonia decomposition is 20%.

入り口付近の非平衡プラズマによる温度上昇は、Leonov らによっても報告されている^[23,24]。Leonov らはスクラムジェットエンジンの燃料噴射器の上流への非平衡プラズマ放電による点火の数値計算を行い、相対的に小さな熱の放出と燃料の改質が発生する一段階目と、大きな熱の放出を伴う完全燃焼が起こる二段階目からなる二段階のモデルを提案した。放電領域における燃料の有無と燃料種の違いがあるが、本研究で提案したモデルと Leonov らの 2 領域のモデルでも同様の現象が観測されたと考えられる。

図 3-5 に入り口付近($x = 0.0 - 0.02$ cm)の領域における反応経路解析の結果を示す。図 3-5 では領域①で生成された N, O, H 原子と OH ラジカルがどのように反応しているかを示している。N, O, H 原子と OH ラジカルはそれぞれ緑, 青, 黄色, および赤に塗り分けている。さらに、 O_3 や HO_2 などの長寿命の化学種をオレンジ色で示している。細い矢印は $10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ のオーダー、太い矢印は $10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ のオーダーの反応を示している。図 3-5 の結果より、N 原子は H, O 原子の生成につながる反応で消費されていることが分かる。また、生成された O 原子は、H 原子と O_3 を生成する。H 原子は、 O_3 と反応して OH ラジカルを生成する。そのほかの反応経路として、H 原子が HO_2 と反応して OH ラジカルを生成する。最後に生成する反応が表れている。最終的に、生成された OH ラジカルはアンモニア燃焼の連鎖開始反応である以下の反応^[13]を通してアンモニアの分解を促進する。



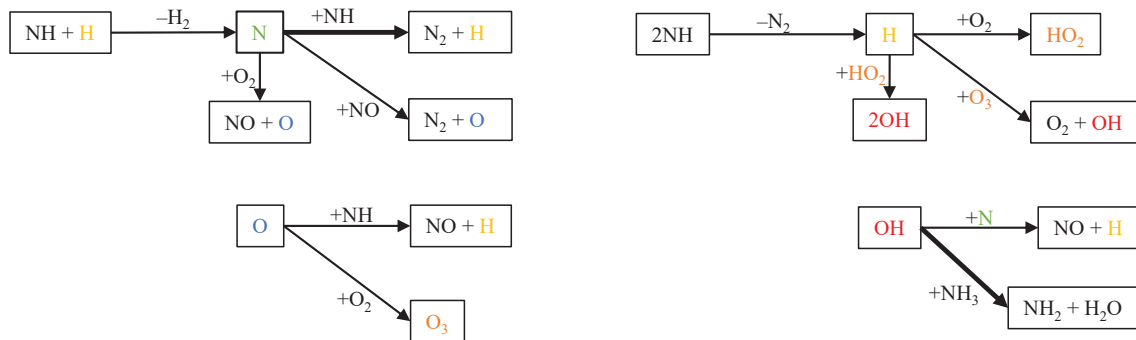


Fig. 3-5. Reaction path analysis of dominant radical consumption routes over a length of 0.02 cm from the inlet in “domain 2” when the degree of ammonia decomposition is 20%.

図 3-6 に電界の印加時間に対して、領域②における入り口($x=0$)のアンモニアの分解率と燃焼速度の上昇割合を示した。領域②の数値計算においては、計算時刻 80 ns と 100 ns で数値計算の発散が確認されたため、これらの結果は図 3-6 に示していない。電界の印加時間が増加するにつれて、アンモニアの分解が進行し層流燃焼速度が上昇している。すでに述べたように、未燃ガス中の OH ラジカルは非平衡プラズマの放電によって生成され、低温における燃焼の化学反応を促進する。さらに、非平衡プラズマの放電のエネルギーによって断熱火炎温度が上昇し、火炎帯におけるラジカルの生成量が増加している。この二つの効果によって層流燃焼速度は増加していると考えられる。以上より、非平衡プラズマの放電によって未燃領域の活性化学種を生成することが、アンモニアの層流燃焼速度の上昇に対して効果的であることが明らかとなった。

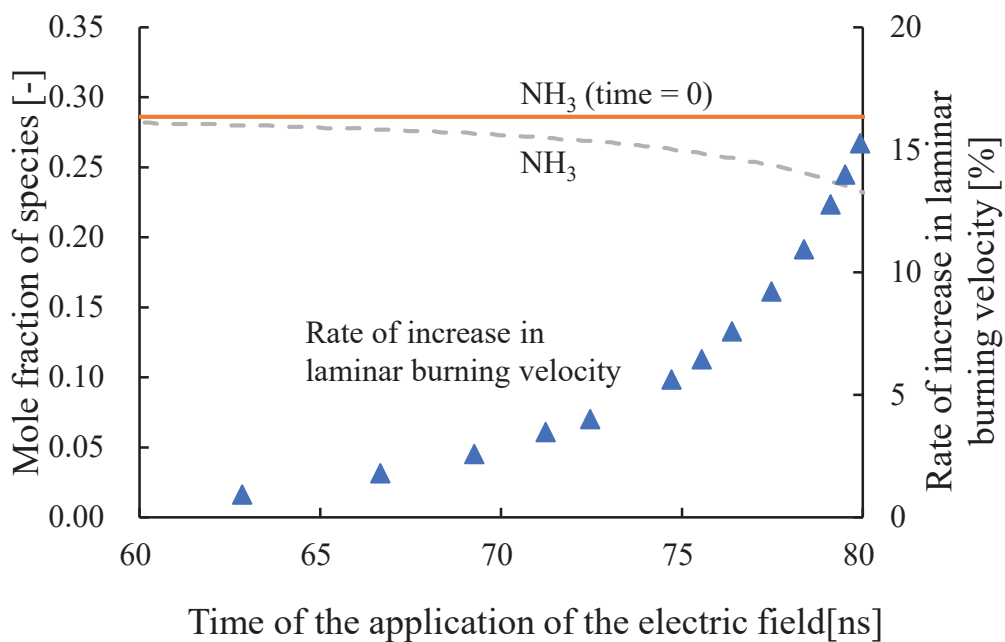


Fig. 3-6. Relation of mole fraction of ammonia at $x = 0$ and rate of increase in the laminar burning velocity in “domain 2” to the application time of the electric field in “domain 1” for equivalence ratio = 1.0.

図 3-7 にアンモニアの分解率と層流燃焼速度の上昇割合の関係を示す。図 3-7 より、アンモニアの分解率は層流燃焼速度の増加率と線形な関係を持つことがわかる。アンモニアの分解率に対して層流燃焼速度の上昇率が線形である理由を考察するために、領域①で生成された化学種を確認する。

図 3-8 にアンモニアの分解率と領域①における非平衡プラズマの放電で生成された主要なラジカルのモル分率を示す。図 3-8 に示すように、アンモニアの分解が進行するにつれて、O 原子のモル分率がわずかに増加し、N 原子のモル分率は指数関数的に増加している。また、NH₂ ラジカルと H 原子は線形に増加する。

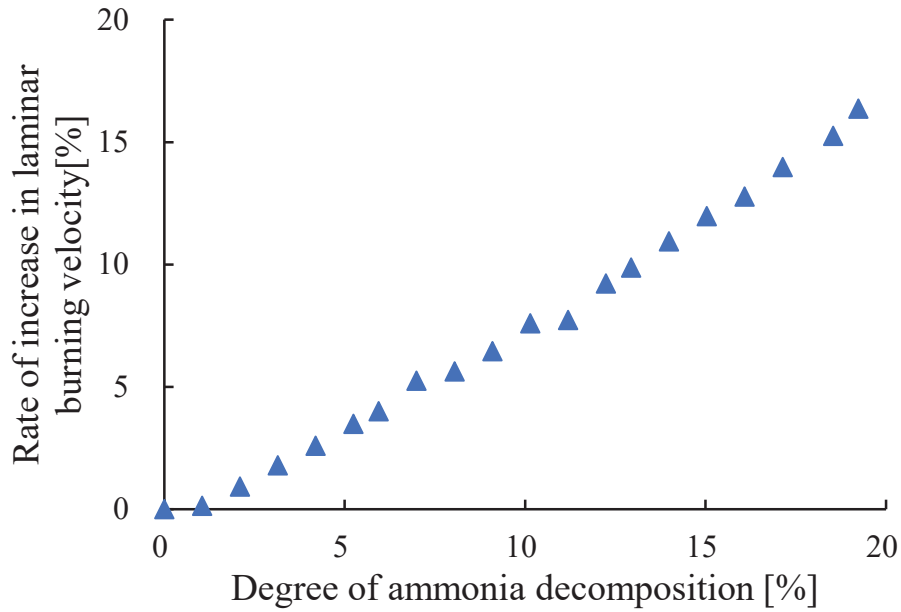


Fig. 3-7. Relation between degree of ammonia decomposition and rate of increase in the laminar burning velocity for equivalence ratio = 1.0.

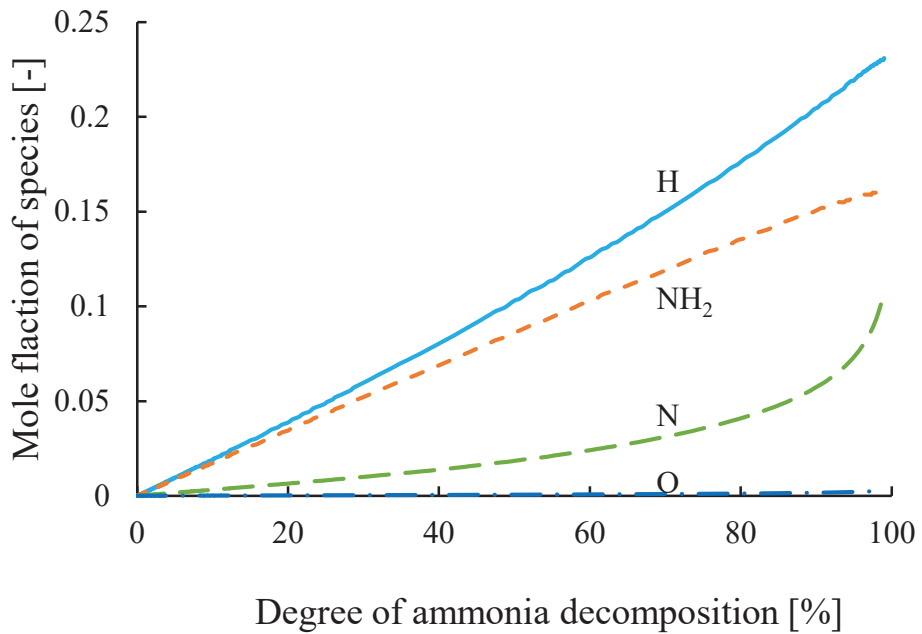


Fig. 3-8. Relation between degree of ammonia decomposition and mole fraction of major radicals produced by nonequilibrium plasma discharge in “domain 1” for equivalence ratio = 1.0.

ここで NH₂ ラジカルは以下の式で示される自由電子とアンモニアの衝突によって生成されている。



さらに、NH₃ に対する放電では電離と再結合反応が発生している。



NH₃ への自由電子の衝突(R3)は NH₃⁺を生成し、NH₃⁺への自由電子の衝突(R4)は NH₂ を生成する^[10]。一方で、アンモニアの燃焼においては、Lindstedt らは NH₃ の大部分が NH₂ へ変化すると述べている^[13]。

NH₃ からの NH₂ が生成される主要な反応を以下に示す。



これらの結果から、NH₂ はアンモニアの燃焼反応に対しての促進効果を持つ分子ではなく、アンモニアの分解によって生成された分子であると考えられる。一方で、H 原子は O₂ や NH₃ と反応し、O 原子と OH ラジカルを生成する。OH ラジカルはアンモニア燃焼の連鎖開始反応である反応(R1)を促進する。そのため、非平衡プラズマの放電による H 原子の増加が層流燃焼速度の上昇に対して大きな影響を持つと考えることができる。

図 3-9 と図 3-10 に当量比 0.8 から 1.3 における、電界の印加時間、およびアンモニアの分解率に対する層流燃焼速度の上昇率を示す。図 3-9 より、いずれの当量比においても、電界の印加時間と層流燃焼速度の上昇率の関係は同様の指数関数的な増加を示すことがわかった。当量比が大きくなるにつれて、電界の印加時間に対する層流燃焼速度の上昇率は大きくなる。これは、未燃混合気におけるアンモニアの割合が当量比の増加に伴って増加することが原因であると考えられる。すでに述べたように、NH₃ のイオン化エネルギーは O₂ や N₂ と比べて低い。NH₃ の分解によって生成された H 原子は層流燃焼速度の上昇率と強い相関を示している。したがって、高い当量比ほど、非平衡プラズマのエネルギーがアンモニアの分解に多く消費され、層流燃焼速度の上昇に必要な活性化学種が多く生成されている。加えて、図 3-10 に示すように、層流燃焼速度の上昇割合とアンモニアの分解率の線形な傾向は当量

比の影響を受けない。NH₃が電子衝突反応によってどのように分解されるかが、層流燃焼速度の上昇に対して寄与することから、酸化剤に対する電子の衝突は重要ではなく、当量比が変化しても層流燃焼速度の上昇傾向は変化しない結果となったことが考えられる。

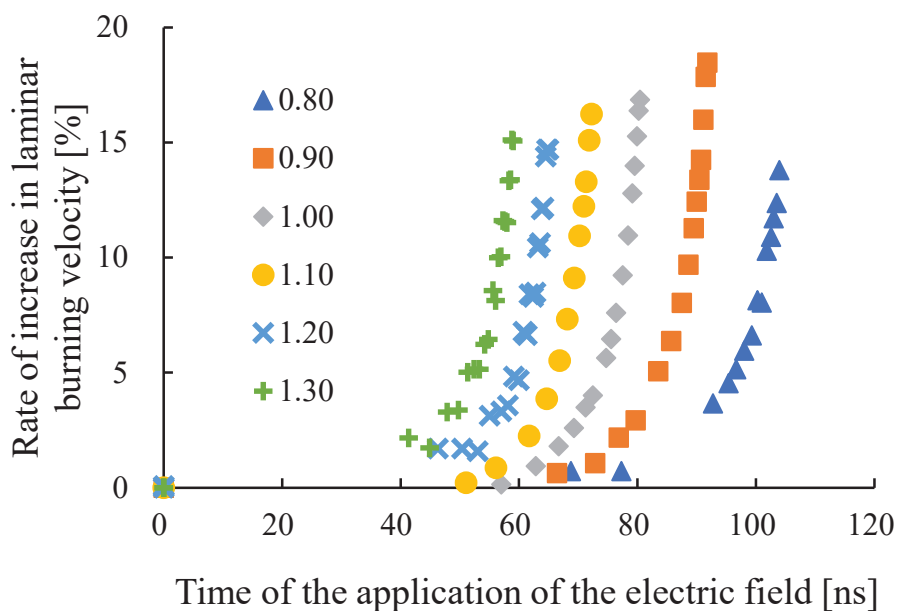


Fig. 3-9. Relation between rate of increase in the laminar burning velocity and the application time of the electric field for equivalence ratio from 0.80 to 1.30.

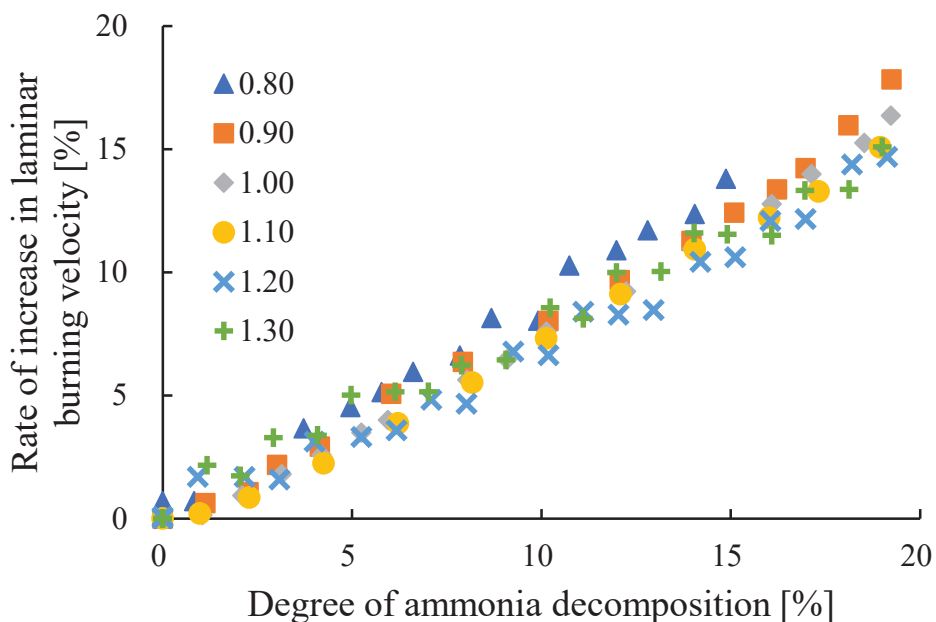


Fig. 3-10. Relation between rate of increase in the laminar burning velocity and degree of ammonia decomposition for equivalence ratio from 0.80 to 1.30.

3.3.2. 予熱燃焼との比較

非平衡プラズマを未燃混合器に印加した際には、低温での化学反応よりも断熱火炎温度の増加によって燃焼が促進された。断熱火炎温度の増加は予熱燃焼によって容易に達成することが可能である。そこで本節では、非平衡プラズマの化学反動的な効果を示しながら、予熱燃焼と非平衡プラズマ支援燃焼による燃焼促進効果の比較を行う。

図 3-11 に、当量比 1.0 におけるアンモニア分解率 0 から 20% における非平衡プラズマ支援燃焼と未燃温度 312 から 353 K の予熱燃焼の層流燃焼速度の比較を示す。ここで、横軸は断熱火炎温度であり、入力されたエネルギーを比較するために示している。図 3-11 に示すように、同程度の断熱火炎温度において、予熱燃焼による層流燃焼速度の上昇は、非平衡プラズマ支援燃焼による層流燃焼速度の上昇よりも大きい。この理由としては、予熱燃焼においては温度上昇に伴い未燃ガスが膨張することがあげられる。単位体積当たりの発熱量は予熱燃焼に対して相対的に少なくなり、取り出すことのできる仕事量も減少することとなる。したがって、供給ガスの発熱量を比較するために質量流束を2つの燃焼手法の間で考慮する。

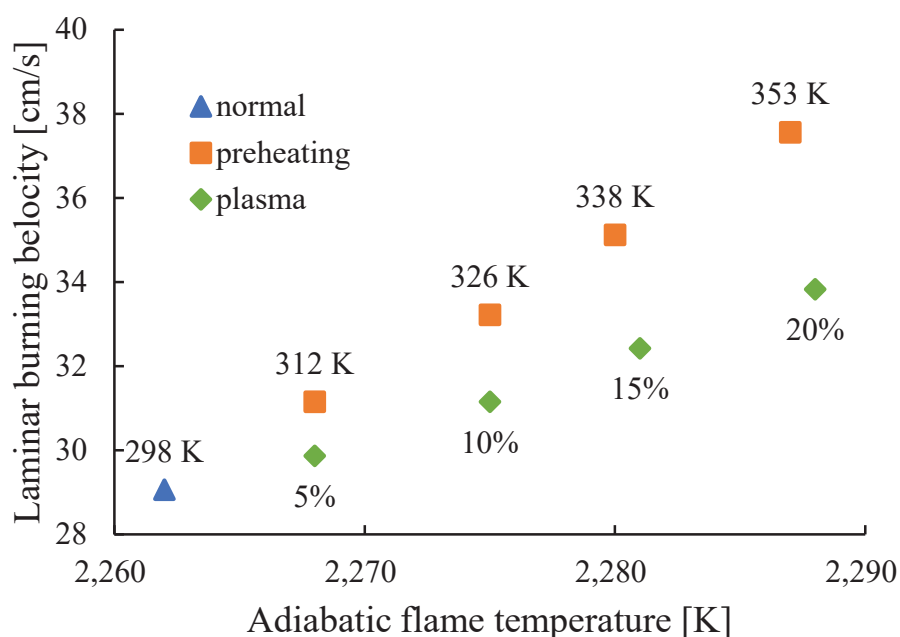


Fig. 3-11. Comparison of the laminar burning velocity between nonequilibrium plasma assisted combustion for degree of ammonia decomposition from 0 to 20% and preheating combustion for adiabatic flame temperature from 2262 to 2288 K for equivalence ratio = 1.00.

図 3-12 に、当量比 1.0 におけるアンモニア分解率 0 から 20% の非平衡プラズマ支援燃焼と未燃温度 312 から 353 K の予熱燃焼の質量流束の比較を示す。図 3-12 より、非平衡プラズマ支援燃焼における質量流束の上昇は予熱燃焼よりも大きい。非平衡プラズマ支援燃焼はより多くのアンモニアを供給することが可能であり、予熱燃焼よりも単位時間あたり多くのエネルギーを取り出すことができる。

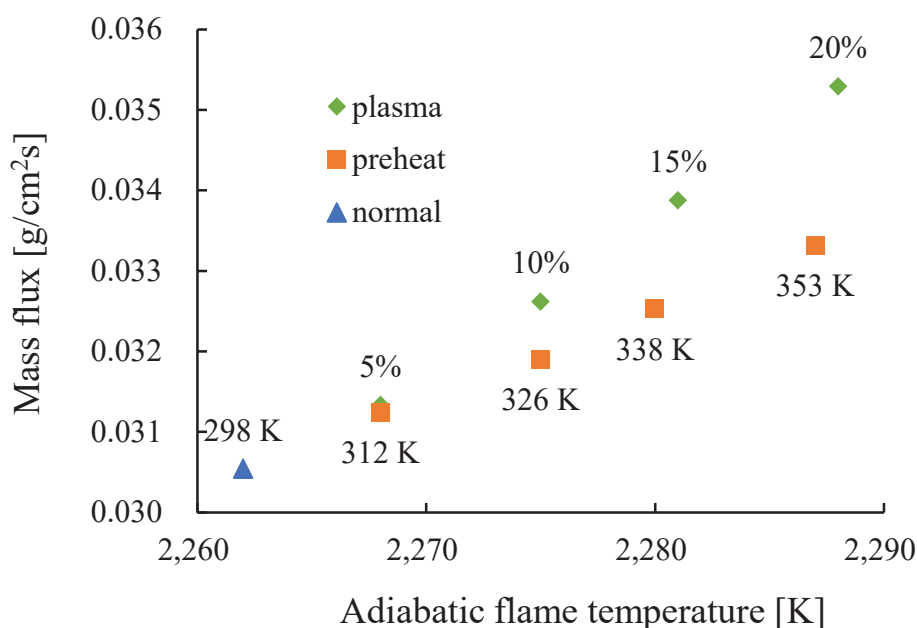


Fig. 3-12. Comparison of mass flux between nonequilibrium plasma assisted combustion for degree of ammonia decomposition from 0 to 20% and preheating combustion for adiabatic flame temperature: from 2262 to 2288 K for equivalence ratio = 1.00.

以上の結果より、予熱燃焼よりも非平衡プラズマ支援燃焼では、反応性が高くなることによって供給燃料の量を増加させることができることが示された。反応性が高くなることによって火炎形状も変化するはずである。ここでは、図 3-13 で示されるように火炎形状の指標として火炎帯厚み δ を以下の式のように定義した。

$$\delta = \frac{T_b - T_u}{\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_i} \quad (3.4)$$

ここで T_u は未燃ガスの温度、 T_b は断熱火炎温度である。図 3-4 に示すように、非平衡プラズマ支援燃焼においては、バーナ出口付近で相対的に小さな温度上昇が発生する。したがって、非平衡プラズマ支援燃焼においては $x = 0.02 \text{ cm}$ における温度を T_u として使用した。図 3-14 に、当量比 1.0 における非平衡プラズマ支援燃焼と予熱燃焼の火炎帯厚みの比較を示

す。図 3-14 に示すように、非平衡プラズマ支援燃焼においては火炎帯厚みの減少効果が予熱燃焼よりも大きいという結果が得られた。

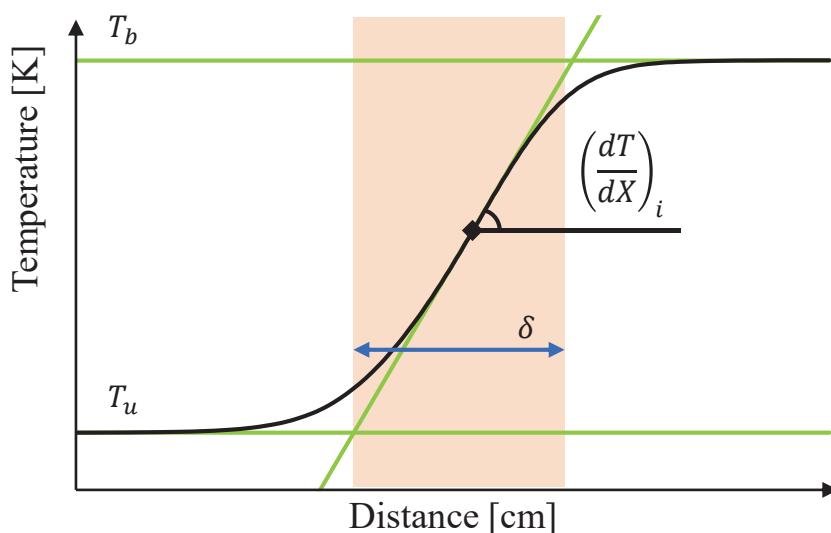


Fig. 3-13. Schematic of the definition of the flame thickness.

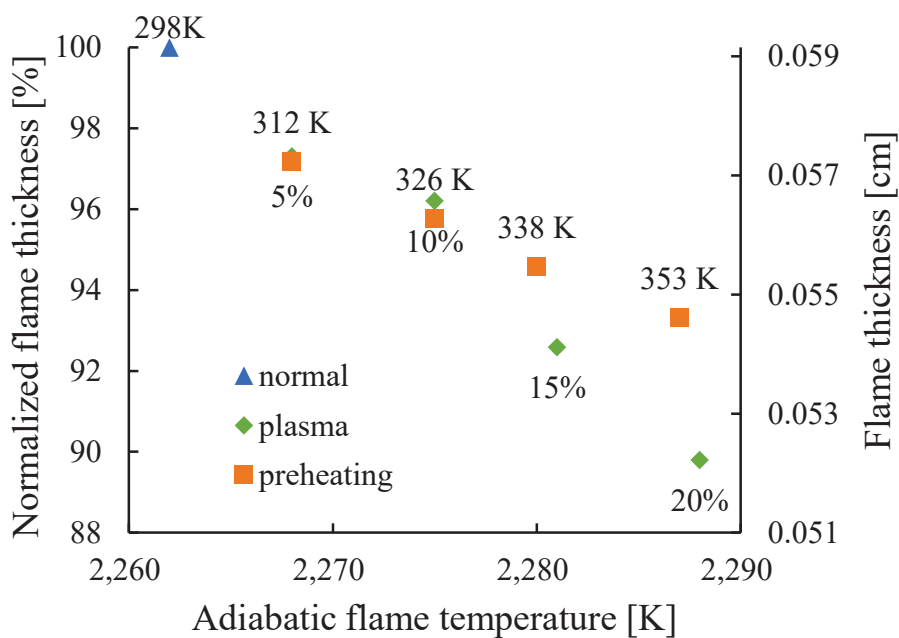


Fig. 3-14. Comparison of flame thickness between nonequilibrium plasma assisted combustion for degree of ammonia decomposition from 0 to 20% and preheating combustion for adiabatic flame temperature from 2262 to 2288 K for equivalence ratio = 1.00.

3.4. 結言

本章では、未燃混合気に対する放電と燃焼の二段階に分けた数値計算モデルを構築し、非平衡プラズマがアンモニアの層流燃焼速度に与える影響、およびその燃焼促進に重要となる化学種・反応について考察を行った。

得られた結果より、以下の結論を得た。

1. 非平衡プラズマの放電後に小さな温度上昇が発生し、断熱火炎温度もまた上昇する。
2. 反応解析の結果、非平衡プラズマによる放電によって生成された H 原子と O 原子が OH ラジカルを生成する。また、生成された OH ラジカルはアンモニア燃焼の連鎖開始反応を通して低温でのアンモニアの分解を促進する。
3. 当量比が増加するほど、同じ電界の印加時間における層流燃焼速度の上昇率は大きくなる。
4. 予熱燃焼と比較して非平衡プラズマ支援燃焼においては、質量流束が増加し、火炎帯厚みが減少する。

参考文献

1. 小林 秀昭, 早川 晃弘, カーボンフリーアンモニア燃焼, 日本燃焼学会誌 58(2016)41-48.
2. 武石 裕行, 林 潤, 河野 翔太, 有田 航, 飯野 公夫, 赤松 史光, 酸素富化燃焼におけるアンモニア層流予混合火炎の基礎燃焼特性, 日本機械学会論文集 81 (2015) 14-00423.
3. H. Lesmana, M. Zhu, Z. Zhang, J. Gao, J. Wu, D. Zhang, Experimental and kinetic modelling studies of laminar flame speed in mixtures of partially dissociated NH₃ in air, Fuel 278 (2020) 118428.
4. E.C. Okafor, Y. Naito, S. Colson, A. Ichikawa, T. Kudo, A. Hayakawa, H. Kobayashi, Experimental and numerical study of the laminar burning velocity of CH₄-NH₃-air premixed flames, Combust. Flame 187 (2018) 185-198.
5. T. Okanami, H. Takeishi, J. Hayashi, K. Iino, F. Akamatsu, Effect of the dielectric barrier discharge on the combustion promotion of ammonia/oxygen/nitrogen premixed gas, Proceedings of the International Conference on Power Engineering, Yokohama, Japan (2015) ICOPE-15-1130.
6. S.M Starikovskaia, A.Y Starikovskii, D.V. Zatspein, Hydrogen oxidation in a stoichiometric hydrogen-air mixture in the fast ionization wave, Combust. Theory Model. 5 (2001) 97-129.
7. G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner Jr., V.V. Lissianski, Z. Qin., GRI-Mech 3.0, <http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/>.
8. 滝田 謙一, Y. Ju, 非平衡プラズマによる着火促進のシミュレーション, 日本燃焼学会誌 50 (2008) 45-50.
9. T. Ombrello, S.H. Won, Y. Ju, S. Williams, Flame propagation enhancement by plasma excitation of oxygen. Part I: Effects of O₃, Combust. Flame 157 (2010) 1906-1915.
10. 神原 信志, 大久保 雅章, 佐藤 岳彦, 野崎 智洋, 大気圧プラズマ反応工学ハンドブック, エヌ・ティー・エス, 2013.
11. 神原 信志, 古谷野 文香, 武山 彰宏, 刑部 友敬, 隈部 和弘, 守富 寛, 大気圧非平衡プラズマによる水素酸化における NO_x 生成特性, 日本燃焼学会誌 55 (2013) 278-284.
12. E. Meeks, P. Ho, Modeling plasma chemistry for microelectronics manufacturing, Thin Solid Films 365 (2000) 334-347.
13. R.P. Lindstedt, M.A. Selim, Reduced Reaction Mechanisms for Ammonia Oxidation in Premixed Laminar Flames, Combust. Sci. Technol. 99 (1994) 277-298.
14. A.E. Lutz, E.J. Kee, J.A. Miller, SENKIN: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics With Sensitivity Analysis, Sandia Report, Sandia National Laboratories, (1992) SAND87-8248.

15. R.J. Kee, J.F. Grcar, M.D. Smooke, J.A. Miller, A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames, Sandia Report, Sandia National Laboratories, (1993) SAND89-8009.
16. M.S. Bak, H. Do, M.H. Mungal, M.A. Cappelli, Plasma-assisted stabilization of laminar premixed methane/air flames around the lean flammability limit, *Combust. Flame* 159 (2012) 3128–3137.
17. Morgan database, www.lxcat.net, retrieved on May 7, 2014.
18. D.Z. Pai, D.A. Lacoste, C.O. Laux, Nanosecond repetitively pulsed discharges in air at atmospheric pressure—the spark regime, *Plasma Sources Sci. Technol.* 19 (2010) 65015.
19. A. Burcat, B. Ruscic, Third millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion., argonne national. Laboratories Report ANL- 05/20, Technion Aerospace Report, (2005) TAE 960, <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>.
20. R.G. Tonkyn, J.W. Winniczek, M.G. White, Rotationally resolved photoionization of O₂⁺ near threshold, *Chem. Phys. Lett.* 164 (1989) 137–142.
21. T. Trickl, E.F. Cromwell, Y.T. Lee, A.H. Kung, State - selective ionization of nitrogen in the X 2Σ⁺ +g_{v+=0} and v_{v+=1} states by two - color (1+ 1) photon excitation near threshold, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 6006–6012.
22. W. Kim, M.M. Godfrey, M.A. Cappelli, A theoretical study of the electronic spectrum of biphenyl, *Combust. Flame* 157 (2010) 374–383.
23. S. Leonov, D. Yarantsev, C. Carter, Experiments on Electrically Controlled Flameholding on a Plane Wall in a Supersonic Airflow, *J. Propuls. Power* 25 (2009) 289–294.
24. S.B. Leonov, I.V. Kochetov, A.P. Napartovich, V.A. Sabel'nikov, D.A. Yarantsev, Plasma-Induced Ethylene Ignition and Flameholding in Confined Supersonic Air Flow at Low Temperatures, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 39 (2011) 781–787.

第4章 放電によって生じた非平衡プラズマがアンモニアの着火遅れに与える影響

4.1. 緒言

本章の目的は、アンモニア/空気予混合気の着火遅れに対して重要な化学種・反応を明らかにすることである。アンモニアに対する非平衡プラズマ支援燃焼についての実験および数値計算の結果について多くの報告がなされており、Choeらはスワールバーナで燃焼するアンモニア火炎に対してナノ秒パルス放電を印加し、NO_xの減少と同時に希薄吹き飛び限界が拡大されることを報告した^[1]。NH₂*自発光計測の結果、NH₂*がプラズマのフィラメント近くの火炎基部に蓄積され、熱的なNO_x低減メカニズムによってNOが減少することが示された。さらに、NH₂の自発光とOHの平面レーザー誘起蛍光法(OH-PLIF)を用いた詳細な計測を行い、ナノ秒パルスの非平衡プラズマの放電電圧と放電エネルギーの増加に伴い、NH₂*自発光とOH-PLIFの信号強度が増加し、アンモニア火炎の安定性が向上することを示した^[2]。

近年では、プラズマの反応解析用コードであるZDPlasKin (Zero-Dimensional PLASma KINetics solver)^[3]を利用して平均電子温度および電子のエネルギー分布関数(Electron Energy Distribution Function: EEDF)を考慮して反応をモデル化することが可能となっている。ZDPlasKinを使用することで、非平衡プラズマによる電氣的や振動励起の反応を解析することが可能となる。非平衡プラズマによるアンモニアの着火支援について、ZDPlasKinを用いた反応解析が報告されている。FaingoldらはZDPlasKinとCHEMKINを組み合わせたゼロ次元のソルバーを用いてNH₃/O₂/He混合気に対する繰り返しパルスプラズマ放電による点火特性を調べた^[4]。繰り返し放電の放電周波数が高い条件においては、低温におけるラジカルの蓄積によって着火遅れ時間が40–60%減少することが可能であることを示した。また、TanejaらはNH₃/O₂/N₂のプラズマ反応モデルを構築し、NH₃空気混合気の着火遅れ時間とNO_x生成に対する非平衡プラズマの影響を数値的に調べ^[5]、早期点火とNO_x生成量の低減が、熱エネルギーの蓄積ではなく、プラズマによるOHラジカルの生成とNH₃の改質によるN₂の生成によって説明できるとされた。しかしながら、ナノ秒パルス放電には放電周波数と放電期間の二つのパラメータが存在する。上述のように、ZDPlasKinとCHEMKINを組み合わせた詳細反応解析によって放電周波数の変化が調べられているが、放電期間に関する知見は不足している。本解析では、放電期間が1 nsから1 sまで変化することが可能である単一パルスの放電を模擬し、放電期間が着火に与える影響に注目する。加えて、非平衡プラズマによるアンモニア燃焼の促進で重要となる化学種が生成される反応経路に対する解析を行う。

非平衡プラズマの放電が着火遅れ時間に対する促進効果とそのメカニズムを明らかにすることが本章の目的である。そこで、放電に続いて起こるアンモニア自着火について、電氣的および振動脱励起反応を考慮したゼロ次元の反応解析を行った。前章と同様に、非平衡プ

プラズマの反応のタイムスケールが燃焼の反応のタイムスケールと異なる問題を回避するために、計算過程は 2 段階モデルとした。一方で、O 原子の主要な生成経路を確かめるために、Rusterholtz らの実験結果^[6]と計算結果を比較することによって作成したモデルの反応過程の有効性を確認し、アンモニア燃焼の反応促進効果を再現するために NH₃/N₂/O₂ 混合気のプラズマ反応リストを新たに作成する。また、感度解析と反応解析を用いて、着火遅れ時間の低減だけでなく、アンモニアの燃焼促進にとって重要となる反応経路についての考察を行う。

4.2. 計算モデルおよび手法

本研究では、未燃混合気に対して温度上昇と同時にごく短い時間の放電が発生し、その後反応の進行によって自着火が発生する系を対象とする。非平衡プラズマの放電を高速で起きる化学種組成の変化であると仮定して、その結果としての自着火の促進効果について解析を行った。

プラズマ反応解析で重要となる O 原子の生成の時間スケールはナノ秒のオーダーであるのに対して、燃焼反応解析で得られる着火遅れの時間スケールはマイクロ秒から数秒のオーダーである。時間スケールが大きく異なることから、非平衡プラズマ支援点火の計算過程全体を、プラズマ反応解析と燃焼反応解析という二つのゼロ次元計算として分離した。

図 4-1 に本章で用いる二段階反応モデルの概略図を示す。二段階反応モデルの一段目はプラズマ反応解析、二段目は燃焼反応解析である。図中の t_{plasma} および t_{comb} はそれぞれプラズマ反応解析と燃焼反応解析の計算時間、 τ_{ign} は着火遅れ時間であり、二段階の数値計算における換算電界と温度変化の概略図を表している。プラズマ反応解析では高い換算電界を設定することで放電による化学種組成の変化と温度上昇を計算した。プラズマ反応解析の計算時間 t_{plasma} は予混合気に電界を印加している時間とみなしている。二段階目の燃焼反応解析では、電界の印加が終了した後の着火過程を計算する。 t_{plasma} は十分短いことから、着火遅れ時間には t_{plasma} を含めずに t_{comb} のうち最大の温度上昇に至るまでの時間として取得し、 t_{plasma} が及ぼす影響について解析を行った。

プラズマ反応解析では、非平衡プラズマの放電による化学種組成の変化をゼロ次元のプラズマ反応動力学ソルバーである ZDPlasKin^[3]を用いて計算した。次の燃焼反応解析においては、CHEMKIN パッケージの SENKIN^[7]を用いて完全混合反応器モデルをとって自着火過程を計算した。以下では二つの計算領域の反応について述べる。

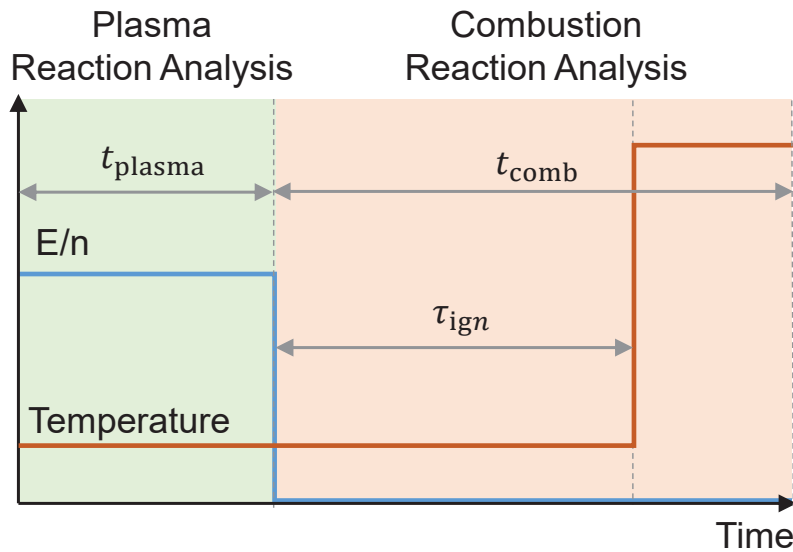


Fig. 4-1. Schematic of the relation between plasma reaction analysis and combustion reaction analysis.

本解析では、非平衡プラズマ支援による自着火過程の全体の反応は大まかに3つに分けられる。反応速度定数は(a)ガス温度、(b)電子温度、(c)EEDFを基に計算される。燃焼過程の詳細化学反応機構の大部分を占める重粒子の反応速度定数は、ガス温度に依存する(a)。再結合反応などのイオンの関与する反応の反応速度定数は電子温度に依存する(b)。重粒子と高速の電子の間での反応の反応速度定数はEEDFに依存する(c)。EEDFを推定するためには、化学種組成と換算電界をパラメータとして、衝突断面積のデータを用いてボルツマン方程式を解く必要がある。

プラズマ反応解析において、(b)の電子温度と(c)のEEDFはBOLSIG+[8]を用いて計算する。ZDPlasKin[3]の時間進行計算ではBOLSIG+を各時間ステップで実行することで、各時刻における温度と化学種組成を考慮した反応速度定数を入手することが可能である。本章で作成したNH₃/N₂/O₂混合気のプラズマ反応リストは、(a)と(b)と(c)の反応として作成し、プラズマ反応解析で使用した。燃焼反応解析では(a)のガス温度と(b)の電子温度に依存した反応を解く必要がある。燃焼反応解析においては、電界の印加が終了した熱平衡状態を仮定しているため、電子温度がガス温度と一致しているとし、SENKIN[7]を用いてNH₃/N₂/O₂混合気のプラズマ反応リストの(a)と(b)の反応を考慮した計算を行った。加えて、燃焼反応解析では、アンモニアの燃焼過程を再現するために、(a)の反応にKonnovらによるアンモニアの酸化モデル[9]を含めた。

4.3. 計算条件

4.3.1. プラズマ反応リスト

先行研究によって非平衡プラズマによって生成された O 原子が炭化水素系燃料の燃焼促進につながることを示されてきた^[10-12]. アンモニアについても同様に, 非平衡プラズマにより生成された O 原子はアンモニア分子と以下のように反応する.

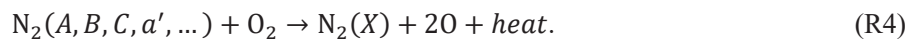


反応(R1)で生成された OH ラジカルは以下のようにアンモニア分子と再度反応する.



反応(R2)はアンモニア燃焼における最も大きな発熱反応であり, (R2)が進行することによってアンモニア燃焼を促進されると考えられる.

Popov らは, プラズマ中の化学反応において, 以下の二段階の反応が O 原子を生成し高速ガス加熱を引き起こすことを明らかにした^[13].



この二段階の反応を調べるために, Rusterholtz らは $\text{N}_2(\text{B3})$ と $\text{N}_2(\text{C3})$, O 原子と電子の絶対密度に加えて, $\text{N}_2(\text{B3})$ と $\text{N}_2(\text{C3})$ の回転温度を計測した^[6]. 本項では Rusterholtz らの実験結果と, 提案する反応リストを用いて得られた数値計算の結果を比較し, O 原子の生成経路の有効性を確認する.

プラズマ反応リストの有効性確認の計算の初期条件を表 4-1 に示す. Rusterholtz らの実験では, 10 ns で 10 kHz の電圧を印加するシステムで行われた. 次のパルスの開始時点残存している前のパルスの効果を初期条件として考慮した. Rusterholtz らの論文より, 初期温度 1500 K とし, 初期組成として $2.00 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の O 原子, $6.00 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ の電子を空気に加えたものを用いる. 初期の電子数密度は, $\text{N}_2(\text{B3})$ の最大値が計算結果と一致するように選択した. 圧力は大気圧で一定とした.

Table 4-1 Initial conditions of the validation of air plasma reactions.

Gas temperature [K]	1500
Gas composition	Air + plasma species
plasma species	O 2.00×10^{17}
[cm^{-3}]	Electrons 6.00×10^{10}

図 4-2 に換算電界の実験値と、数値計算の入力条件として使用した近似曲線を示す。実験値は、入力電圧を針状の電極同士の距離、およびパルス開始時の分子数密度で割ることで算出した^[6]。近似曲線はガウシアンフィッティングを用いて実験値から入手した。有効性の確認は、計算条件としての換算電界を、この関数で定義された値に設定することで行った。合計の計算時間 6.0×10^{-8} 秒に対して、時間ステップを 1.0×10^{-10} 秒として設定した。

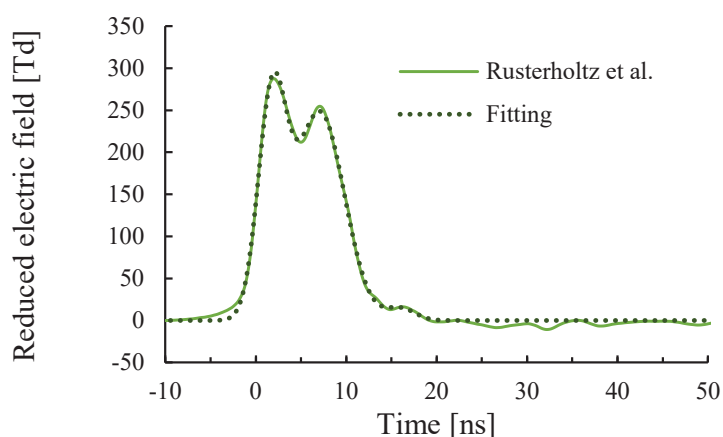


Fig. 4-2. Fitting curve (green, dot line) of the reduced electric field in experimental data taken by Rusterholtz et al.^[6] (blue solid line).

4.3.2. プラズマ反応解析および燃焼反応解析

表 4-2 に、プラズマ反応解析および燃焼反応解析の初期条件および計算条件をそれぞれ示す。本章では、当量比 1.0 のアンモニア/空気混合気を初期のガス組成として選択した。通常の空气中に存在する微量の電子と電荷のバランスを保つために N_2^+ をモル分率で 10^{-20} だけ加えた。混合気の初期ガス温度は 800 K とした。圧力はすべての計算時間で 0.1 MPa 一定とした。プラズマ反応解析の計算時間 t_{plasma} は 0 から $1\mu\text{s}$ まで変更し、燃焼反応解析の計算時間 t_{comb} は 1.0 s とした。プラズマ反応解析で用いる換算電界は実験の電圧を基に 100 Td で一定とした^[14]。

計算条件の換算電界は実験^[14]の最大電圧よりも低い値に設定している。これは、実験における換算電界は電極に対する荷電粒子の蓄積と時空間的な分布によって弱められている可能性があるためである。本章の目的は実験結果を完全に再現することではなく、アンモニア火炎に対するプラズマ放電の燃焼促進経路を明らかにすることである。反応性を高く見積もることを避けるために、換算電界は放電パルスの時間的な平均値として一定の値とした。

Table 4-2. Initial and boundary conditions of the two-stage simulation of the non-equilibrium plasma-assisted combustion of ammonia.

	Plasma reaction analysis	Combustion reaction analysis
Computation code	ZDPlasKin	SENKIN
Initial gas composition	NH ₃ /Air mixture Electron and N ₂ ⁺ : 10 ⁻²⁰	Obtained from plasma reaction analysis
Equivalence ratio [-]	1.0	-
Gas temperature [K]	800 (Constant)	Obtained from plasma reaction analysis
Pressure [MPa]	0.1 (Constant)	0.1 (Constant)
Calculation time	1 μs	1 s
Reduced electric field [Td]	100	-

4.4. NH₃/N₂/O₂ 混合気のプラズマ反応リスト

非平衡プラズマの放電がアンモニア燃焼に与える化学反応的な効果を模擬するために、NH₃/N₂/O₂ 混合気のプラズマ反応リストを作成した。Pancheshnyi らによって作成された N₂/O₂ 混合気のプラズマ反応リスト^[3]をベースとして、アンモニアに關与するプラズマの反応を加えることで NH₃/N₂/O₂ 混合気のプラズマ反応リストを作成した。追加した反応は付録 A に記載した。NH₃/N₂/O₂ 混合気のプラズマ反応リストは付録として添付している。

表 4-3 に NH₃/N₂/O₂ 混合気のプラズマ反応リストで考慮された化学種を示す。反応リストには基底状態と励起状態の分子、原子、イオンを考慮した。振動と並進の自由度間でのエネルギー交換 (V-T 緩和) を考慮するために振動励起された化学種を考慮した。

Pancheshnyi らと同様に、振動順位 $v = 1$ から 8 までの N₂(X¹Σ_g⁺) と振動順位 $v = 1$ から 4 までの O₂(X³Σ_g⁻) が V-T 緩和のために考慮した^[3,15]。他の化学種に対する電氣的に励起された化学種は衝突脱励起反応を考慮するために加えた。

NH₃/N₂/O₂ プラズマ反応リストでは、N₂ の電氣的な励起状態は N₂(A3) と N₂(B3), N₂(a'1), N₂(C3) の四つの状態として分類した。N₂(A3) は N₂(A³Σ_u⁻) を表している。N₂(B³Π_g) と N₂(W³Δ_u), N₂(B³Σ_u⁻) の反応速度の合計を N₂(B3) としてみなした。N₂(B3) の衝突脱励起反応の反応速度定数は、N₂(B³Π_g) の脱励起反応と同じとみなしている。これは、これらのエネルギーレベルが同程度の値であることから^[13]、エネルギーが衝突によって交換され他の状態に変わるといふ仮定に基づいている。同様に、N₂(a¹Σ_u⁻) と N₂(a¹Π_g), N₂(w¹Δ_u) の励起反応の反応速度の合計を N₂(a'1) への励起反応の反応速度定数として取り扱い、N₂(a'1) の衝突脱励起反応の反応速度定数は N₂(a¹Σ_u⁻) と同じであるとして取り扱った。N₂(C³Π_u) と N₂(E³Σ_g⁺), N₂(a¹Σ_g⁺) の

励起反応の反応速度定数の合計を $N_2(C3)$ 励起反応の反応速度定数として取り扱い、衝突脱励起反応の反応速度定数は $N_2(C^3\Pi_u)$ と同じ値を用いた。

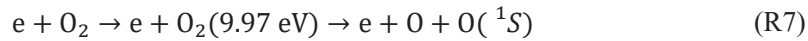
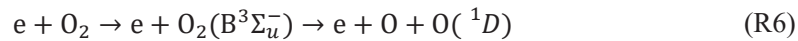
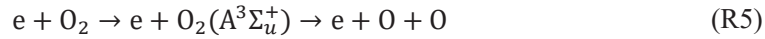
Table 4-3. Species considered in the $N_2/O_2/NH_3$ plasma reaction list.

Type of species	Species
Ground-state molecules	$N_2, O_2, O_3, NO, N_2O, NO_2, NO_3, N_2O_5,$ $NH_3, NH_2, NH, H_2, OH, H_2O, NOH, H_2NO$
Ground-state atoms	N, O, H
Positive ions	$N^+, N_2^+, N_3^+, N_4^+, O^+, O_2^+, O_3^+, O_4^+,$ $NO^+, N_2O^+, NO_2^+, H^+, H_2^+, H_3^+, H_3O^+,$ $NH_3^+, NH_2^+, NH^+, N_2H^+, NH_4^+$
Negative ions	$O^-, O_2^-, O_3^-, O_4^-, NO^-, N_2O^-, NO_2^-, NO_3^-, H^-$
Vibrationally excited species	$N_2(X, v) 1v \leq 8,$ $O_2(X, v) 1v4$
Electronically excited molecules	$N_2(A3), N_2(B3), N_2(a'1), N_2(C3)$ $O_2(a1), O_2(b1), O_2(4.5 eV)$
Electronically excited atoms	$N(2D), N(2P),$ $O(1D), O(1S)$

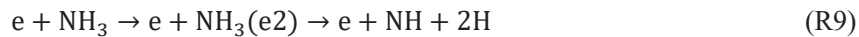
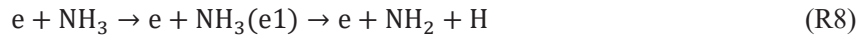
Table 4-4 Species pairs of the quenching reactions of electronically excited species contained in the $NH_3/N_2/O_2$ plasma reaction list.

Electronically excited species Reactants	
$N_2(A3)$	$O, O_2, N, N_2, N_2(A3), NO, N_2O, NO_2, H, H_2, NH_3$
$N_2(B3)$	O_2, N_2, NO, H_2
$N_2(C3)$	O_2, N_2
$N_2(a'1)$	$N_2, NO, N_2(A3), N_2(a'1), H, H_2$
$N(2D)$	$O, O_2, NO, N_2O, N_2, H_2, NH_3$
$N(2P)$	$N, O, O_2, N, N_2, N(2D), NO, H_2$
$O_2(a1)$	$O, O_2, O_2(a1), O_3, N, N_2, NO, NH_3$
$O_2(b1)$	$O, O_2, N_2, NO, O_3,$
$O_2(4.5eV)$	O, O_2, N_2
$O(1D)$	$O, O_2, O_3, N_2, NO, N_2O, NH_3$
$O(1S)$	$O, O_2, O_2(a1), O_3, N, N_2, NO, N_2O$

O₂ の準安定な励起状態は O₂(a1)と O₂(b1), O₂(4.5eV)の 3 つの状態として分類している. O₂(a1)は O₂(a¹Δ_g)の電氣的励起状態として, O₂(b1)は O₂(b¹Σ_g⁺)として, O₂(4.5eV)は電氣的励起エネルギーの近い O₂(C³Δ_u)と O₂(c¹Σ_u⁻)の電氣的状態の合計と対応している. O₂(A₃Σ_u⁺)と O₂(B₃Σ_u⁻), O₂(9.97eV)の不安定な電氣的励起状態は前期解離反応を引き起こし基底状態と電氣的に励起された O 原子を生成する. 本研究では, これらの状態への電氣的励起反応は前期解離反応として以下の式のように取り扱う.



電氣的に励起された NH₃(e1)と NH₃(e2)もまた前期解離反応を引き起こす^[16]. これらの状態への電氣的励起反応は以下の式のように取り扱う.



3.2 説で述べたように, 電子衝突反応の反応速度定数は電界の状態と化学種組成に依存し, 衝突断面積のデータから BOLSIG+^[8]を用いて計算される. 表 4-5 に本研究で用いた衝突断面積のデータを示す. 振動と電氣的励起状態を燃焼反応解析で表すために, 活性化エネルギーを熱力学データベースのエンタルピーに加えた. 計算においては, 電子衝突反応で励起された分子は閾値のエネルギーを受け取っていることから, 励起反応の閾値のエネルギーを活性化エネルギーとみなした.

Table 4-5. Cross section data set used in NH₃/N₂/O₂ plasma reaction analysis.

Species	Database	Processes	Ref.
N	Morgan	Ionization	[17]
N ₂	Biagi	Vibrational excitation	[18]
		Electric excitation	
		Dissociation	
	FLINDERS	Vibrational excitation/de-excitation	[19]
N ₂ (A3)	Morgan	Ionization	[17]
O	Morgan	Electric excitation	[17]
		Ionization	
		Attachment	
O ₂	Phelps	Vibrational excitation	[20]
		Electric excitation	
		Dissociation	
		Ionization	
O ₂ (a1)	Morgan	Ionization	[17]
O ₃	Morgan	Ionization	[17]
		Dissociative attachment	
NO	Morgan	Ionization	[17]
		Dissociative attachment	
N ₂ O	Hayashi	Ionization	[21]
NH ₃	Morgan	Electric excitation	[17]
		Ionization	
		Dissociative attachment	
	Rejoub	Dissociative ionization	[22]

作成した NH₃/N₂/O₂ 混合気のプラズマ反応リストが、放電による化学種組成の変化を再現できることを確認するために、Rusterholtz らの実験で得られた化学種濃度との比較を行った。図 4-3 に温度と電流、N₂(B3)と N₂(C3)、O 原子と電子の密度について、Rusterholtz らの実験結果と数値計算結果の比較を示す。青いマーカーと実線は実験値を示しており、緑の実線と破線は数値計算で得られた結果を示している。図 4-3 に示すように、実験値における N₂(B3)と N₂(C3)の回転温度が 2500 K 以上に上昇するが、数値計算におけるガス温度は 2100 K の上昇にとどまっている。この差はエネルギー保存式の仮定に起因するものであると考

えられる。ZDPlasKin で以下の形式で表されるエネルギー保存式を解くことでガス温度 T_{gas} を計算している^[3]。

$$\frac{N_{\text{gas}}}{\gamma - 1} \frac{dT_{\text{gas}}}{dt} = \sum_{j=1}^{j_{\text{max}}} \pm \delta \epsilon_j R_j + P_{\text{elast}} [N_e] \quad (4-1)$$

ここで、 N_{gas} は重粒子の数密度、 γ は比熱比、 t は時間、 j は反応の番号、 j_{max} は考慮している反応の数、 $\delta \epsilon_j$ は j 番目の反応の発熱量、 R_j は j 番目の反応の反応速度、 P_{elast} は弾性衝突による電力の消費、 $[N_e]$ は電子の数密度である。したがって、本章で取り扱う反応計算においては、 T_{gas} は、式(4-1)の右辺で表される放出された熱が、即座に全ての粒子の全ての自由度に対して均等に分配されるという仮定を元に計算される。この仮定に反して、温度 1500 から 2600 K、圧力 0.10 から 0.17 MPa の条件において、 $\text{N}_2(\text{C}3)$ の N_2 との衝突による回転と並進の間の緩和時間は 2.3 ns である。この緩和時間による差異が存在する結果として、回転と並進の温度計算に誤差が発生していると考えられる。

図 4-3 より、 $\text{N}_2(\text{B}3)$ と $\text{N}_2(\text{C}3)$ の最大密度は良い一致を示しており、O 原子の密度は実験結果よりも少なく予想しているが、増加傾向は再現できている。図 4-4 に O 原子を生成する主要な反応の生成速度を示している。図 4-4 に示すように、反応(R5)と(R6)の O_2 の前期解離反応だけでなく、Popov らが提案している O 原子を生成する二段階の反応によって反応(R4)によって、O 原子は主に生成されている。この結果より、提案している反応リストは、O 原子の生成量について定量的な評価には限界があるものの、注目する現象を再現できたと考えられる。

図 4-3 に示すように、電子の密度は実験の 2 倍の値となっている。局所的に電界が集中することによるシースの形成が電離の発生を減少させることが知られている^[23]。本研究では 0 次元反応計算の制約のために電界の空間分布は考慮されていないことから、数値計算結果は電子数密度を過剰に見積もる可能性がある。そのため、電子数密度の計算における誤差が反応速度定数と電界のどちらに起因するのか決定することが難しい。しかしながら、O 原子の生成に関しては定性的な傾向を再現できたことから、電子数密度を正確に考慮できないことを差し引いても、アンモニアの着火遅れ時間に対して重要な役割を果たす化学種についての知見を得ることは可能であると考えられる。

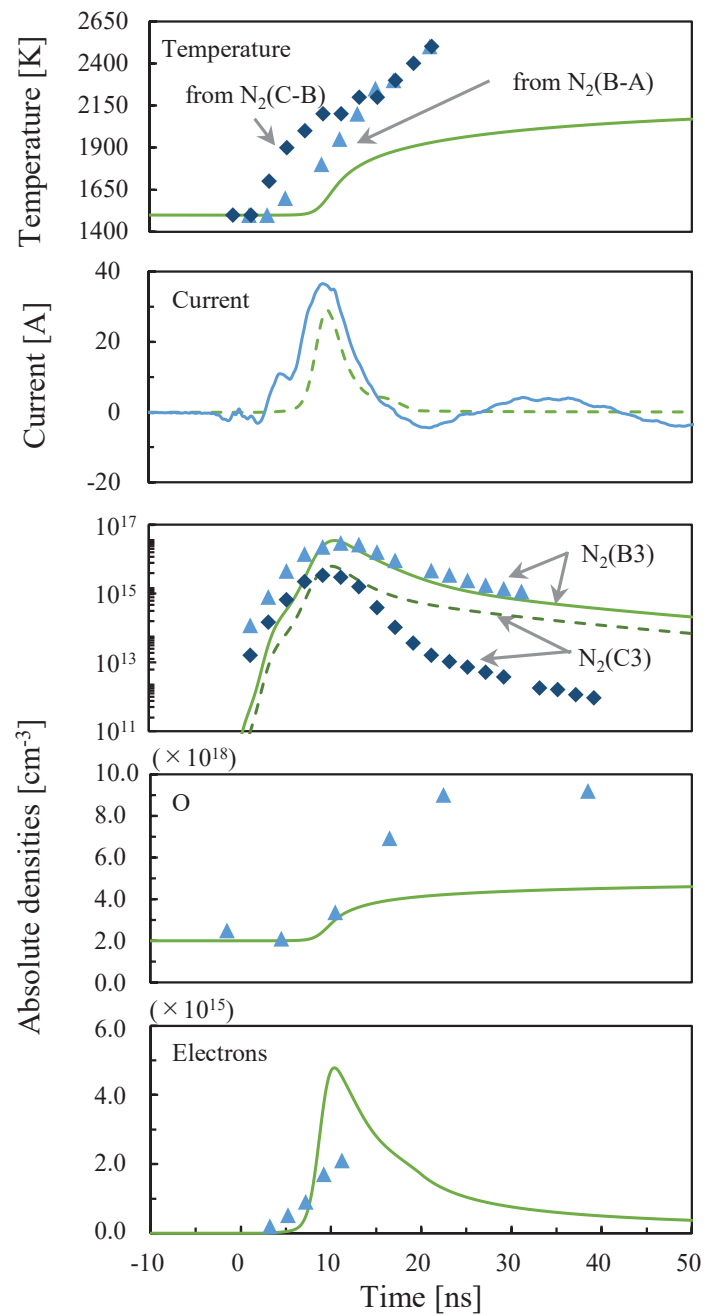


Fig. 4-3. Comparison of the simulation result (green, solid line/dash line) and the experimental data taken by Rusterholtz et al.^[6] (blue, symbols/line).

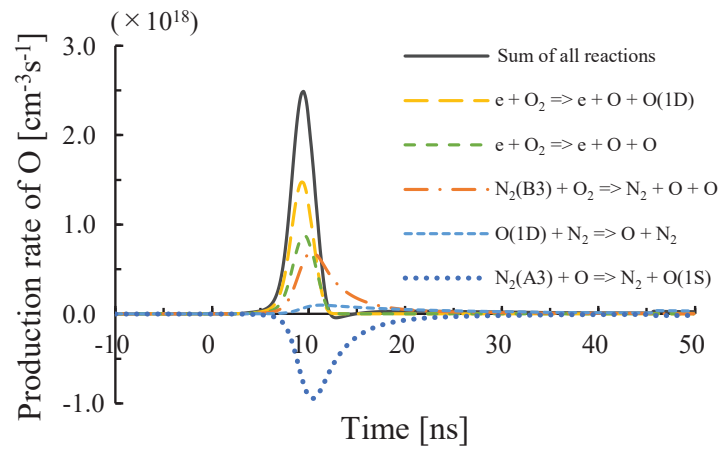


Fig. 4-4. Production rate of main O generation reaction in the simulation for validation of reaction list with experimental data taken by Rusterholtz et al.^[6]

4.5. 計算結果および考察

4.5.1. 化学種組成の変化

図 4-5 にプラズマ反応解析で得られた電流密度の変化を示す。換算電界が 100 Td が一定であるにも関わらず、計算結果の電流密度は 300 ns で最大となっている。電流密度は最大となった後に減少し、1000 ns では電流は流れなくなる。

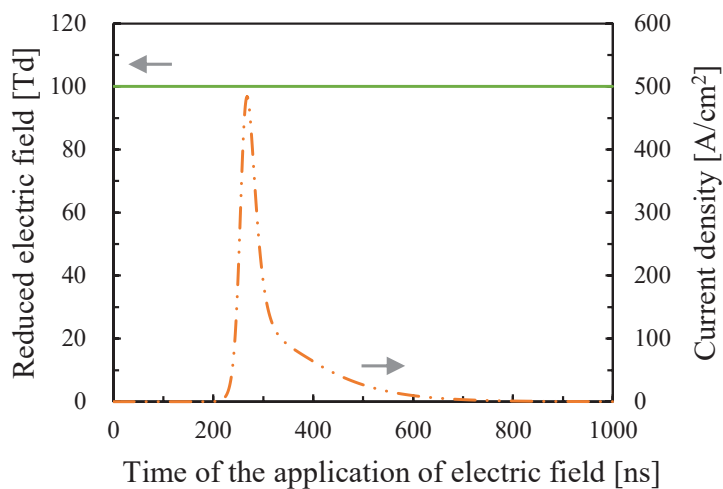


Fig. 4-5. Constant reduced electric field and the peak of current density, $E/N = 100$ Td, initial temperature is 800 K, equivalence ratio is 1.0.

図 4-6 にプラズマ反応解析における化学種組成の変化を示す。図 4-6 に示されているように、電界の印加時間 300 ns で初期分子の N_2 と O_2 , NH_3 が急激に減少している。同時に、 O_2 の分解で発生した O 原子や、 NH_3 の分解で生成された NH_2 , H 原子が急激に増加している。初期分子の中で N_2 の消費が最も大きい、 N_2 の現象の大部分は分解による N 原子の生成ではなく振動励起が占めている。これは N 原子の絶対密度が H 原子や O 原子と比べて二桁少ないことから明らかである。

電界の印加時間 300 ns での初期化学種の分解は電子数密度が最大値を取ることが原因であると考えられる。図 4-6 に示すように、電子数密度の最大値は電界の印加時間 300 ns で発生している。非平衡プラズマの電子衝突反応の反応速度は反応物である電子数密度に比例して発生する。電子との反応の主要な反応物である N_2 や O_2 , NH_3 といった初期化学種の変化は、16 桁増加している電子数密度の変化と比較して無視できるほどに小さい。この結果は、電子数密度が最大値を取ることが電界の印加時間 300 ns における初期化学種の分解を引き起こしていることを示している。

電子数密度が最大値を取る理由を調べるために、電子数密度の増加と減少に寄与する反応の反応速度定数を考察する。図 4-7 に電子数密度の変化に反応について、電子の生成速度を示す。図 4-7 に示すように、 NH_3 に対する電子衝突による電離反応が、電子の主な生成源であることがわかる。この結果は初期化学種の中で NH_3 が最も電離しやすい化学種であることと合致している。イオン化エネルギーは NH_3 が 10.07 eV, N_2 が 15.58 eV, O_2 が 12.07 eV である^[24]。図 4-7 に示すように、 NH_4^+ との電子衝突反応が電子の減少に最も寄与している。 NH_4^+ は主に以下の NH_3^+ との電化交換反応によって生成される。



図 4-7 に示すように、 NH_3^+ は電離反応から直接生成される。さらに、そのほかの電離反応から H^+ や H_2^+ , O_2^+ といった陽イオンは生成され、 NH_3 との電荷交換反応によって NH_3^+ を生成する。これらの結果より、はじめに電子数密度は陽イオンの生成とともに増加し、つぎに電荷交換反応により NH_4^+ の密度が増加することによって、電子の再結合反応が支配的になることを示している。これらの電子の反応経路の変化によって、プラズマ反応解析において電子数密度が最大値をとったと考えられる。

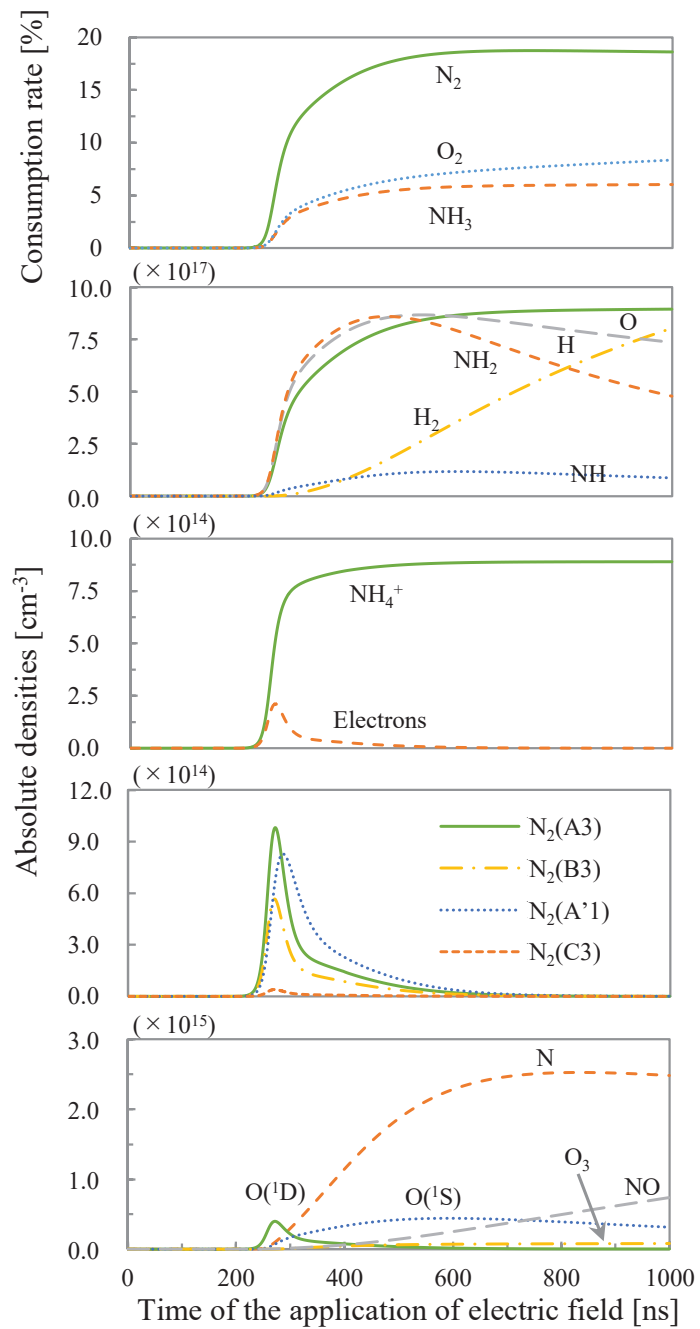


Fig. 4-6. Decomposition of initial species and generation of ions, electrons, radicals, and electronically excited species in the result of plasma reaction analysis, $E/N = 100$ Td, initial temperature is 800 K, equivalence ratio is 1.0.

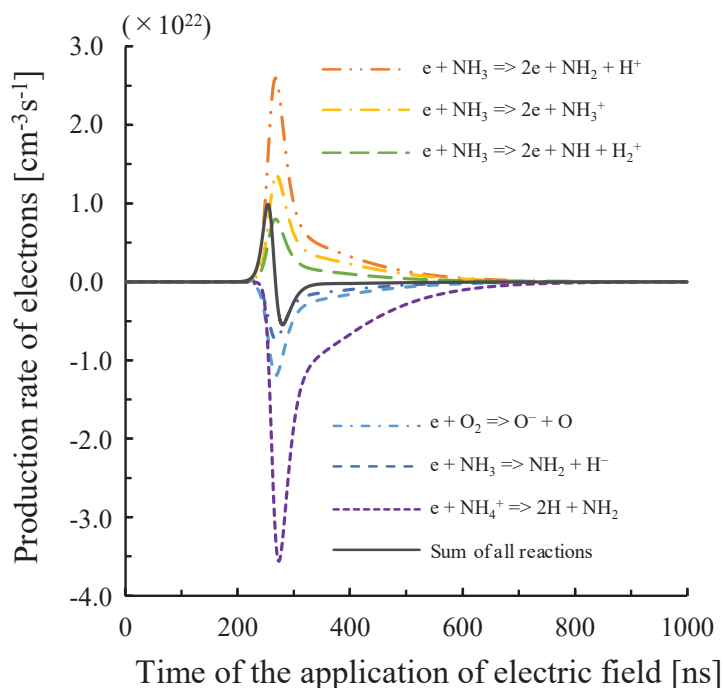


Fig. 4-7. Production rate of electrons in plasma reaction analysis, $E/N = 100$ Td, initial temperature is 800 K, equivalence ratio is 1.0.

電子数密度のピークは初期化学種の分解に関係していると考えられる。電子衝突反応の反応速度は電子数密度の変化から強く影響を受ける。この理由から、電子数密度が最大値をとる 300 ns で電子衝突反応が最も進行することで、中間生成物が増加したと考えられる。図 4-6 に示すように、電界の印加時間 300 ns において $N_2(A3)$ や $N_2(B3)$, $N_2(a'1)$, $N_2(C3)$ 等の電氣的に励起された N_2 が生成される。さらに、電氣的に励起された N_2 が生成されるにつれて、O や O(1D), O(1S) などの O 原子の密度が増加している。これらの傾向は Popov らが提案する二段階の反応による O 原子の生成^[13]によって発生していると考えられる。また、図 4-6 より、NO と O_3 の生成量が O 原子や H 原子よりも二桁程度小さいことがわかる。電界の印加時間 600 ns 以降では大きな変化はみられない。この時点で、脱励起や再結合反応などの電子の消費反応が電離反応と同程度となったと考えられる。

4.5.2. 着火遅れ時間の低減

着火遅れ時間に対する放電の影響をしらべるために、初期温度 800 K、圧力 0.1 MPa、当量比 1.0 において、電界の印加時間を変化させた条件におけるアンモニアの着火過程に対する燃焼反応解析を行った。図 4-8 に燃焼反応解析で得られた着火遅れ時間の変化を示す。

電界の印加時間 0 は放電なしでの自着火であり，着火遅れ時間は 0.396 s であった．図 4-8 に示すように，電界の印加時間が大きくなるほど，プラズマ反応解析の初期化学種組成の変化に伴って着火遅れ時間は減少する．電界の印加時間 200 ns 付近で着火遅れ時間は指数関数的に減少し，電界の印加時間 600 ns 付近で最小値をとる．最小の着火遅れ時間は，放電なしの条件の着火遅れ時間と比較して三桁小さい．着火遅れ時間の減少の理由を調べるために，電界の印加終了後の組成についての感度解析を用いて，それぞれの化学種が着火遅れ時間に及ぼす影響について考察を行う．

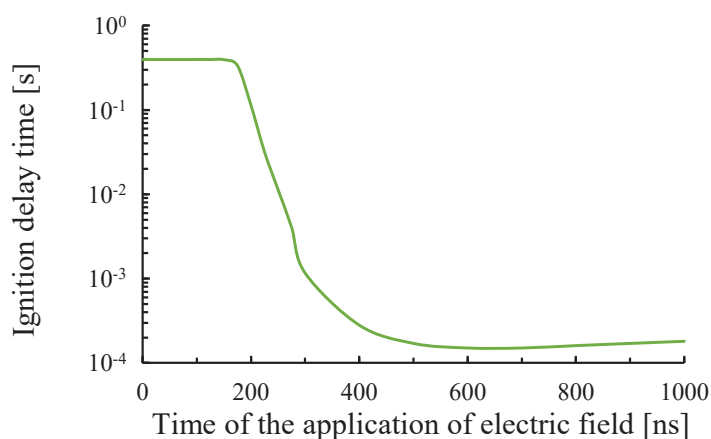


Fig. 4-8. Ignition delay time calculated in combustion reaction analysis with the application time of the electric field, $E/N = 100$ Td, initial temperature is 800 K, equivalence ratio is 1.0.

4.5.3. 着火遅れ時間に対する電界の印加終了後の組成の感度解析

非平衡プラズマ放電による着火遅れ時間の低減に対して，重要な初期化学種と重要な化学反応を明らかにするために，感度解析を行った．電界の印加時間 600 ns における着火遅れ時間 (τ_{ign}) を感度解析の基準とした．電界の印加終了後の組成中の重要な化学種を調べるために， i 番目の化学種のモル分率 (X_i) を半分にしたときの着火遅れ時間 ($\tau_{\text{ign}}(0.5 \cdot X_i)$) の変化を調べた．電界の印加終了後の組成の着火遅れ時間に対する感度は正規化された着火遅れ時間 ($\tau_{\text{ign}}(0.5 \cdot X_i) / \tau_{\text{ign}}$) を用いて考察した．

図 4-9 に，(a) 正規化された着火遅れ時間を用いた感度解析の結果と，(b) 電界の印加時間 600 ns における化学種組成を示す．図 4-9 では，正規化された着火遅れ時間が大きな絶対値をとる化学種を選択してプロットしている．図 4-9(a) に示すように，O 原子と H 原子の減少によって着火遅れ時間は顕著に増加している．このことは，O 原子と H 原子が着火遅れ時間の減少に寄与していることを示している．図 4-9(b) に示すように，O 原子と H 原子は最も多量に存在する中間生成物である．したがって，濃度を変更したことによって着火遅れ時間に対して大きな影響をおよぼした．一方で， $\text{O}_2(\text{a})$ や $\text{O}_2(\text{b1})$ などの電氣的に励起された O_2 も

また O 原子や H 原子の 5 分の 1 ほど存在しているが、着火遅れ時間の減少効果は大きい。このことは電氣的に励起された O₂ もまたアンモニア燃焼を促進することを示している。加えて、NH₃ の分解によって生成された NH は着火遅れ時間に対して大きな影響を及ぼすものの、O(1D)や O(1S)などの電氣的に励起された O 原子は着火遅れ時間に対する影響は小さい。これは O(1D)や O(1S)の濃度が少ないことに起因すると考えられる。

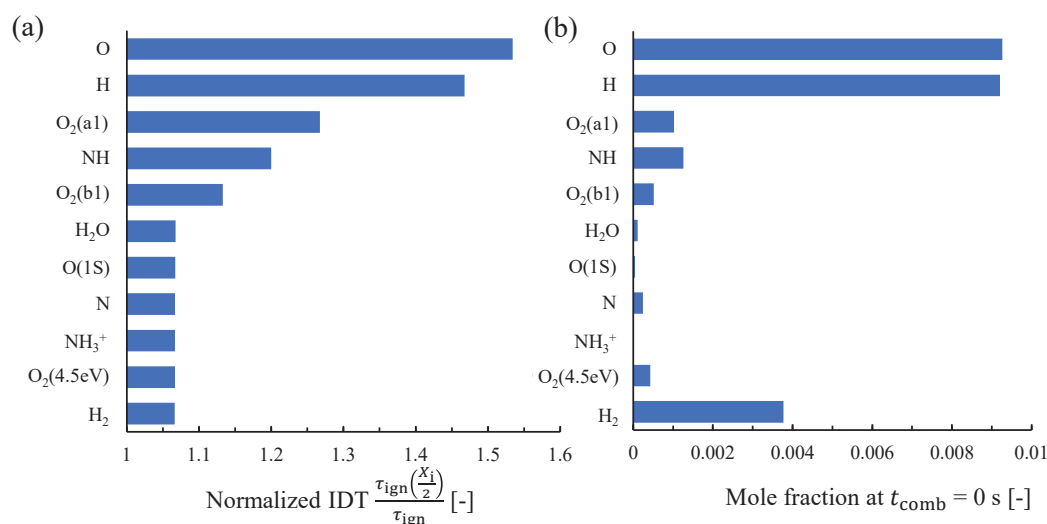


Fig. 4-9. Normalized ignition delay time (a) and mole fraction after application of electric field (b) at a reduction in mole fraction of *i*-th species, $E/N = 100$ Td, initial temperature is 800 K, equivalence ratio is 1.0, time of the application of electric field of 600 ns.

4.5.4. O 原子と H 原子の生成の反応経路

O 原子と H 原子が着火遅れ時間に対して重要な役割を果たすことが示された。この項では、プラズマ反応解析における O 原子と H 原子の反応経路を考察する。図 4-10 と図 4-11 に、プラズマ反応解析における O 原子と H 原子の主な生成速度を示す。図 4-10 に示すように、N₂(B3)と O₂間の衝突脱励起による解離反応と、電子衝突反応による電氣的に励起された O₂の前期解離反応が、O 原子の重要な生成経路である。さらに、O(1D)の衝突脱励起反応もまた O 原子を生成する。O(1D)は O 原子と同様の反応によって生成されるために、N₂と O₂の電氣的な励起反応が O 原子の生成にとって重要であるといえる。図 4-11 より、H 原子の生成には NH₃ への電子衝突反応による前期解離が H 原子の主要な生成経路であるとわかる。

O 原子と H 原子の生成のためには、N₂の電氣的な励起反応、O₂の前期解離反応、NH₃の前期解離反応という 3 種類の電子衝突反応が重要であることがわかった。これらの電子衝突反応は衝突断面積のデータと電界の条件から決定される。

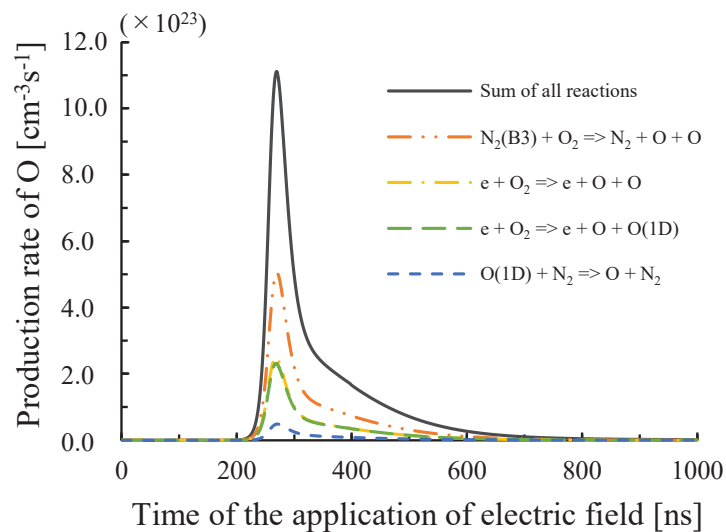


Fig. 4-10. Production rate of O in plasma reaction analysis, $E/N = 100$ Td, initial temperature is 800 K, equivalence ratio is 1.0.

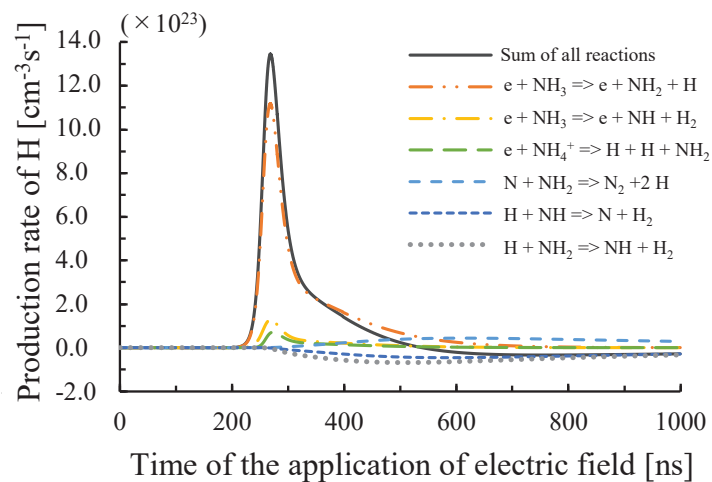


Fig. 4-11. Production rate of H in plasma reaction analysis, $E/N = 100$ Td, initial temperature is 800 K, equivalence ratio is 1.0.

図 4-12 に、換算電界が 1 から 1000 Td の条件における、プラズマ中の電子衝突反応ごとのエネルギーの消費割合を示す。振動励起や電氣的励起、解離、電離等の反応ごとに示している。数値計算の条件におけるプラズマの素過程を理解するために、エネルギーの消費は BOLSIG+^[8]を基に計算された。ガス組成は当量比 1.0、ガス温度 800 K、圧力 0.1 MPa の NH_3

と空気の混合気である。それぞれのプロットは電氣的，回転，振動励起に加えて化学種の解離と電離に使用されたエネルギーを表している。図 4-12 に示すように，換算電界が 40 Td 以下では 99%以上のエネルギーが振動励起に供給される。換算電界が上昇するにつれて，エネルギーの消費割合が減少し，換算電界 100 Td では供給されたエネルギーのうち 40%が NH₃ の電氣的励起に使用される。一方で，換算電界 200 Td 以上では N₂ の電氣的励起と O₂ の前期解離は 20%ほどのエネルギーが消費される。これらの結果は，アンモニアに対するプラズマ支援燃焼においては，低い換算電界(~100 Td)においては H 原子の生成に適しており，高い換算電界(~300 Td)においては O 原子の生成に適していることがわかる。

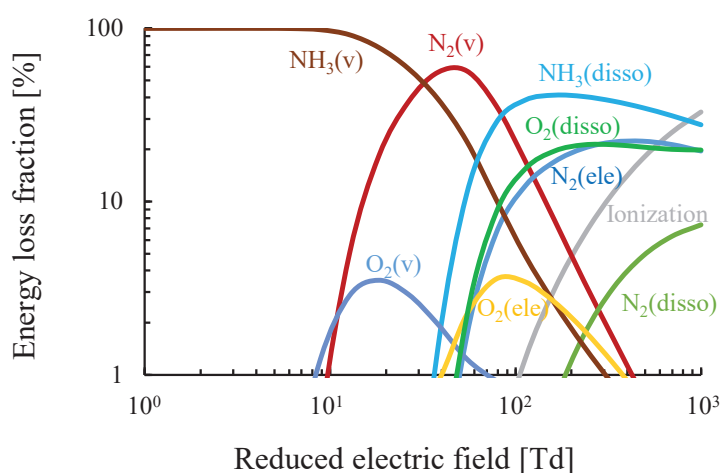


Fig. 4-12. Fractional power dissipated by electrons into various channels as a function of E/N in the NH₃/Air at equivalence ratio is 1.00, gas temperature is 800 K, atmospheric pressure obtained from BOLSIG+.

4.5.5. NO 生成濃度

図 4-13 に，着火の生成物として，燃焼反応解析の計算終了時刻における NO のモル分率を，プラズマ反応解析の電界の印加時間に対してプロットしたものを示す。図 4-13 より，電界の印加時間 300 ns 付近で NO のモル分率は増加している。一方で，NO のモル分率は電界の印加時間 400 ns 以降では単調に減少し，放電のない条件と同程度まで減少している。

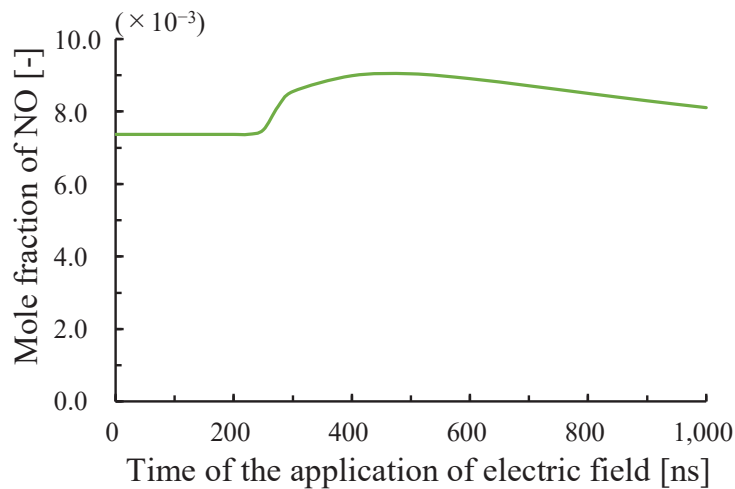


Fig. 4-13. Mole fraction of NO at the product of combustion reaction analysis with application time in plasma reaction analysis, $E/N = 100$ Td, initial temperature is 800 K, equivalence ratio is 1.0.

4.6. 結言

本章では、 $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{O}_2$ 混合機のプラズマ反応リストを構築し、プラズマ反応解析と燃焼反応解析の二段階の数値計算を行うことで、非平衡プラズマがアンモニアの着火遅れ時間に与える影響、および燃焼促進に重要となる化学種・反応について考察を行った。これにより、以下の結論を得た。

1. 電界の印加時間が増加するにつれて、アンモニアの着火遅れ時間が減少し、電界の印加時間 600 ns では、着火遅れ時間が 3 桁減少する。
2. 感度解析の結果、O 原子の効果に加えて、非平衡プラズマの反応で生成された H 原子がアンモニアの着火遅れ時間の減少に重要である。
3. $\text{O}_2(\text{a}1)$ や $\text{O}_2(\text{b}1)$ などの電氣的に励起された O_2 もまた着火遅れ時間を低減させる効果を持つ。
4. 反応経路解析によって、電氣的に励起された N_2 の衝突脱励起反応と、電氣的に励起された O_2 の前期解離によって生成された O 原子に加えて、電氣的に励起された NH_3 の前期解離によって生成された H 原子が重要であることが示された。

参考文献

1. J. Choe, W. Sun, T. Ombrello, C. Carter, Plasma assisted ammonia combustion: Simultaneous NO_x reduction and flame enhancement, *Combust. Flame* 228 (2021) 430–43.
2. J. Choe, W. Sun, Experimental investigation of non-equilibrium plasma-assisted ammonia flames using NH₂* chemiluminescence and OH planar laser-induced fluorescence, *Proc. Combust. Inst.* 39 (2023) 5439–5446.
3. S. Pancheshnyi, B. Eismann, G.J.M. Hagelaar, L.C. Pitchford, computer code ZDPlasKin (University of Toulouse, LAPLACE, CNRS-UPS-INP, Toulouse, France, 2008).
4. G. Faingold, J.K. Lefkowitz, A numerical investigation of NH₃/O₂/He ignition limits in a non-thermal plasma, *Proc. Combust. Inst.* 38 (2021) 6661–6669.
5. T.S. Taneja, P.N. Johnson, S. Yang, Nanosecond pulsed plasma assisted combustion of ammonia-air mixtures: Effects on ignition delays and NO_x emission, *Combust. Flame* 245 (2022) 112327
6. D.L. Rusterholtz, D.A. Lacoste, G.D. Stancu, D.Z. Pai, C.O. Laux, Ultrafast heating and oxygen dissociation in atmospheric pressure air by nanosecond repetitively pulsed discharges, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 464010.
7. A.E. Luts, R.J. Kee, J.A. Miller, SENKIN: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics With Sensitivity Analysis, Report No. SAND87-8248, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, USA, 1992.
8. G.J.M. Hagelaar, L.C. Pitchford, Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models, *Plasma Sources Sci. Technol.* 14 (2005) 722–733.
9. A.A. Konnov, J. De Ruyck, Kinetic Modeling of the Thermal Decomposition of Ammonia, *Combust. Sci. Technol.* 152 (2000) 23–37.
10. W. Sun, M. Uddi, T. Ombrello, S.H. Won, C. Carter, Y. Ju, Effects of non-equilibrium plasma discharge on counterflow diffusion flame extinction, *Proc. Combust. Inst.* 33 (2011) 3211–3218.
11. N.A. Popov, Kinetics of plasma-assisted combustion: effect of non-equilibrium excitation on the ignition and oxidation of combustible mixtures, *Plasma Sources Sci. Technol.* 25 (2016) 043002.
12. A. Starikovskiy, N. Aleksandrov, Plasma-assisted ignition and combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.* 39 (2013) 61–110.
13. N.A. Popov, Investigation of the mechanism for rapid heating of nitrogen and air in gas discharges, *Plasma Phys. Reports.* 27 (2001) 886–896.
14. T. Okanami, H. Takeishi, J. Hayashi, K. Iino, F. Akamatsu, Effect of the dielectric barrier discharge on the combustion promotion of ammonia/oxygen/nitrogen premixed gas, in: *Proc. Int. Conf. Power Eng.* (2015) ICOPE-15-1128.
15. M. Capitelli, C.M. Ferreira, B.F. Gordiets, A.I. Osipov, *Plasma kinetics in atmospheric gases*, Springer Science & Business Media, (2013) 139–142.

16. M. Yousfi, M.D. Benabdessadok, Boltzmann equation analysis of electron-molecule collision cross sections in water vapor and ammonia, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 6619–6630.
17. Morgan database, www.lxcat.net, retrieved on August 24, 2017.
18. Biagi database, www.lxcat.net, retrieved on December 11, 2017.
19. FLINDERS database, www.lxcat.net, retrieved on December 11, 2017.
20. Phelps database, www.lxcat.net, retrieved on August 24, 2017.
21. Hayashi database, www.lxcat.net, retrieved on August 24, 2017.
22. R. Rejoub, B.G. Lindsay, R.F. Stebbings, Electron-impact ionization of NH₃ and ND₃, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 5053–5058.
23. S.O. Macheret, M.N. Shneider, R.C. Murray, Ionization in strong electric fields and dynamics of nanosecond-pulse plasmas, *Phys. Plasmas*. 13 (2006) 023502.
24. H.M. Rosenstock, K. Draxl, B.W. Steiner, J.T. Herron, "Ion Energetics Data" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, (retrieved November 11, 2019).

第5章 繰り返しパルス放電による点火過程

5.1 緒言

本章では、繰り返し放電による着火遅れ時間の周波数依存性について化学反応的なメカニズムを明らかにすることを目的とする。火花点火エンジンにおける超希薄燃焼の実用化のためには、安定な火炎核の形成を可能とする強力な点火源が必要となる。スパーク放電を利用して強力な点火源とする場合には、投入エネルギーの上昇による電極の損耗が問題となるため、低い投入エネルギーで安定な火炎核の形成が可能な手法が求められている。近年、低いガス温度を保ちながら活性化学種を生成することが可能な非平衡プラズマを利用した燃焼支援や点火が注目を集めている^[1-3]。重粒子と電子が異なる温度を持つ状態である非平衡プラズマは、活性化学種の生成経路や輸送過程を変更することが可能である。これらの特徴を用いることで、消炎限界^[4]や、希薄限界の拡大^[5]、燃焼速度の上昇^[6-8]、着火遅れ時間の減少^[9,10]が可能であると報告されている。

非平衡プラズマの放電形態の一つであるナノ秒繰り返しパルス放電を用いた際の火炎核の燃え広がり速度は、スパーク放電と比較して高く^[11]、特定の周波数において最大となること^[12-14]が報告されている。流動場の拡大高速度撮影および直接数値計算(Direct Numerical Simulation: DNS)による数値解析の結果^[15]から、点火電極近傍の循環流の特性時間とパルス放電の時間間隔の大小関係によって、火炎核の成長が支配されていると報告されている。しかしながら、Castela らが提案したメカニズムでは、火炎核の成長に対する影響を体積膨張に起因する流動のみで説明がなされている。プラズマ支援を用いた点火では、流動の影響とともに反応に寄与するラジカル化学種の供給の影響も同時に生じる^[1]ことから、ナノ秒繰り返し放電による点火に対しても、反応に対する影響を検討する必要がある。

着火過程における反応と拡散の影響が十分無視できると仮定して化学反応論的に議論をするためにゼロ次元での反応動力学解析を用いた研究が行われている。ゼロ次元の反応動力学計算においては実現象の定量的な予測は難しいものの、反応経路に着目して現象を説明する際に有効となる。このことから、非平衡プラズマを用いた燃焼支援においても反応に対する影響が検討されている。Popov らは N_2/O_2 混合気への放電における反応解析を行い、窒素原子の電子的励起とその衝突脱励起という二段階の反応による O 原子の生成過程が高速ガス加熱に対して重要になることを示した^[16]。また、炭化水素分子で構成された可燃性ガスに対する放電においても、二段階の反応によって生成された O(1D)原子が酸化反応の中で重要となることを示している^[17]。

繰り返し放電においては、事前の放電によって化学種組成が変化した状態に対して次の放電が発生する。そのため、初期温度および初期組成と異なる状態における放電で発生する電子衝突反応の反応速度定数を正確に考慮するためには、着火過程の計算の各時間ステップでホルツマン方程式を解いて反応速度定数を算出する手法が必要となる。Mao らは

ZDPlasKin^[18]とCHEMKIN^[19]を組み合わせて、実際の電界の時間変化を基に各時間ステップでの非平衡プラズマと燃焼の化学反応を考慮した数値計算を行い、実験におけるCH₄の酸化による化学種組成の変化を予測できることを示した^[20]。また、直流電界とナノ秒繰り返しパルス放電を組み合わせたハイブリッド放電においては、O(1D)よりもO₂(a¹Δ_g)のほうが着火遅れ時間の減少効果が大きいことが示された。以上の結果より、ゼロ次元反応解析においても実現象を模擬した解析が可能であり、O(1D)原子やO₂(a¹Δ_g)が生成されることによって着火の早期化が説明可能であると理解できる。

安東らは、非平衡プラズマの放電を活性化学種の投入として簡略化したゼロ次元計算により、活性化学種が低温酸化過程(Low Temperature Oxidation: LTO)の出現前後のいずれの時刻に投入されるかによって、着火への影響が異なることを明らかにした^[21]。また、希薄n-ヘプタン予混合気の自着火過程に対してOHを1回添加した場合の着火への影響について反応解析を行い、LTOの出現前にOHの添加を行った場合、平衡濃度の1/10000だけの添加で熱着火時期が制御できることを示している。また、CH₂Oが一定量蓄積するとLTOが停止するが、LTO停止後の熱着火準備期間におけるH₂O₂反応ループの進行時にOHを添加しても、H₂O₂反応ループの進行への影響は限定的であると報告している。

ここで、繰り返し放電を模擬して複数回の活性化学種の投入を行った場合には、LTOの出現前およびH₂O₂反応ループの進行時に活性化学種が供給されることが想定されるが、複数回の活性化学種の投入が行われた際の着火過程への影響を明らかにするためには、繰り返し放電を反応計算によってモデル化し、その影響および反応経路の違いについて考察を行う必要がある。そこで本研究では、繰り返し放電を模擬した活性化学種の繰り返し供給が着火過程に及ぼす影響を、化学反応経路に対する考察を通して明らかにすることを目的とする。

反応経路の考察を行うにあたり、非平衡プラズマの化学反応の簡略化を行う事で、反応経路図についての考察を簡便にすることが望ましい。本研究では、非平衡プラズマの放電の化学反応において燃焼反応に対して重要であると主張されているO原子の投入^[17]を用いて非平衡プラズマの放電を簡略に表現する。O原子の繰り返し供給についてのゼロ次元反応動力学計算によりナノ秒繰り返しパルス放電を模擬し、放電回数、放電周波数などの放電のパラメータが着火遅れ時間に与える影響について考察を加える。また、低温酸化反応からH₂O₂ループへの遷移を左右すると報告されているCH₂O、およびその生成経路として重要となるCH₃OとO原子の反応に着目して反応経路についての検討を行う。

5.2 計算モデルおよび手法

ナノ秒パルス放電を用いた点火について、本研究ではMaoらのゼロ次元解析^[20]の考え方を基に、活性化学種が繰り返し供給されることによる自着火としてとらえる。ここで、Stepanyanらの計測によりpin-to-pinの形状における空気に対するナノ秒パルス放電におい

て、OH が電極間に均質に生成されることが報告されていること^[22]から、放電体積の中心部では外部との分子、およびエンタルピーの拡散が無視できると仮定して、化学反応のみを考慮した数値計算を行い、ナノ秒パルスの繰り返し放電による火炎核の形成から燃え広がりまでの過程のうちで、火炎核の形成に要する時間を着火遅れ時間として評価する。

本研究では、電氣的に励起された N_2 と O_2 の反応で生成される O 原子が燃焼反応に対して重要であることから^[17]、ナノ秒のパルス放電中に混合気中の O_2 が O 原子に分解されて混合気に供給されるとして取り扱う。Rusterholtz らによるナノ秒パルス放電の放電体積中における O 原子の濃度計測によると、放電開始から 20 ns 後に $9.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、モル分率にして 0.3 程度の O 原子が生成されることが示されており^[23]、Castela らは O_2 の分解に放電のエネルギーの 35%が消費されるとしてモデル化を行っている^[15]。これらの研究では、供給されたエネルギーのうち、電子あるいは分子の温度上昇に対して投入されるエネルギーの割合を考慮しているが、本研究では温度上昇の影響を取り除いて化学反応の効果に起因する着火について考察するために、放電のすべてのエネルギーが O_2 の分解による O 原子の生成に消費されると仮定する。本研究で対象とするナノ秒パルス放電に関する実験的研究では、初めての放電以外のすべての放電では同じだけのエネルギーが投入されている^[11]。本研究では、状況を簡単にするために、各放電における O 原子の供給量を一定とした。以上より、本研究ではナノ秒繰り返しパルス放電による点火過程について以下を仮定する。

- ・放電体積の中心軸上では周囲が活性化学種に囲まれているために周囲の気体との化学種およびエンタルピーの交換は無視できる。
- ・ナノ秒のパルス放電中には初期化学種の分解により活性化学種が供給される。
- ・放電によってガスの温度および圧力は変化しない。

図 5-1 に本研究の計算対象と数値計算手法の概略図を示す。計算対象として、定容容器における常温高圧条件でのナノ秒繰り返しパルス放電を用いた点火を対象とした。本研究では、放電体積内部で混合器が均質であると仮定し CHEMKIN-II の SENKIN^[19]を用いたゼロ次元計算により各放電終了後の化学反応を計算する。SENKIN による計算では設定した放電周波数に対応した時間間隔で行い、それぞれの放電の計算が終了した後に出力ファイルから次の入力ファイルを作成する。この過程を逐次実行することによって繰り返し放電を再現した。また、図 5-1 下部に示すように、放電の時刻において、混合気組成から O_2 を減少させ O 原子を増加させる形でモル分率を更新した。反応計算は放電終了後も継続し、放電開始時刻から温度が 1400 K に達するまでに要する時間を着火遅れ時間とした。

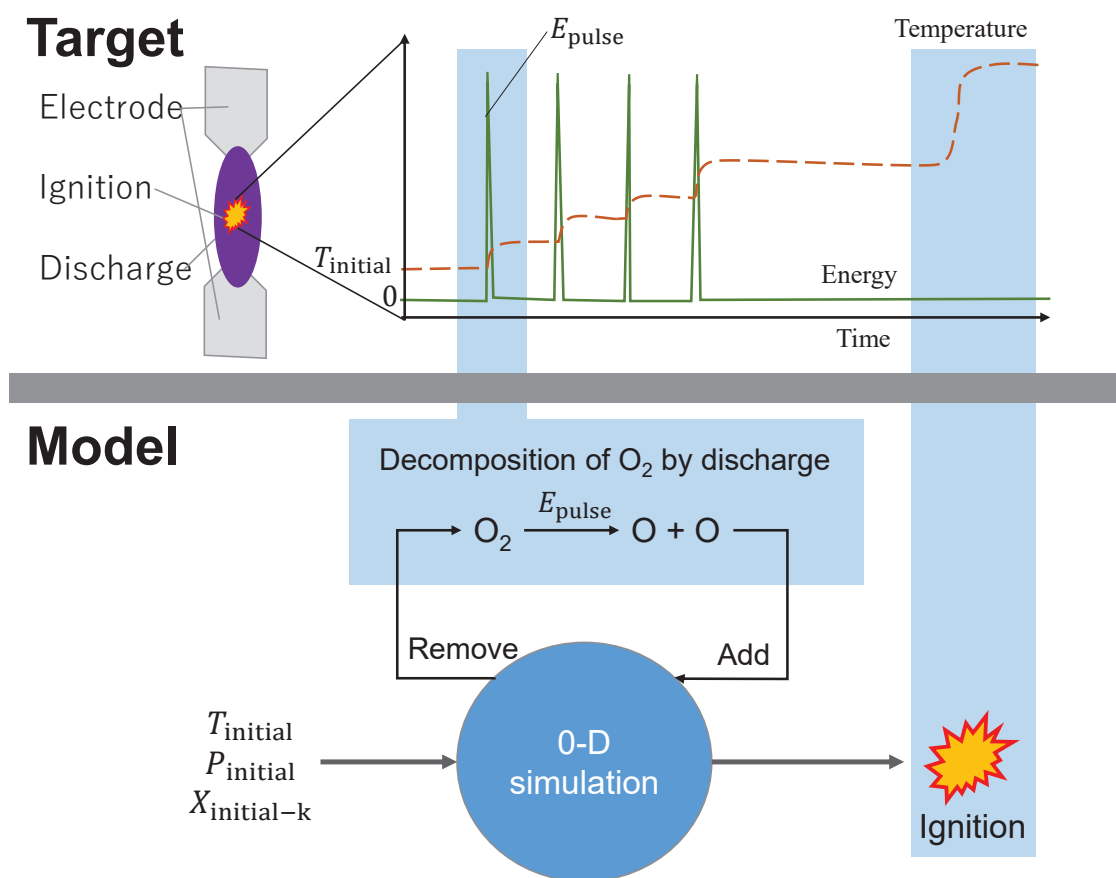


Fig. 5-1. Schematic of numerical modeling on repetitive nanosecond pulsed discharge.

計算は定圧条件で行い、初期条件として、圧力 2.0 MPa、ガス温度 300 K、当量比 0.5 のイソオクタン/空気予混合気を用いた。反応機構として、KUCRS^[24,25]を用いて作成されたイソオクタン/空気の詳細化学反応機構を使用した。KUCRS で作成された反応機構によるイソオクタンの着火遅れは衝撃波管において得られた実験値^[26]とよく一致することが示されている^[27,28]。本計算では、投入エネルギー量を一定とするために、すべての条件において O 原子の合計投入量をモル分率で 4.0×10^{-2} とした。この量の O_2 を O 原子に分解するのに必要なエネルギーは 5.1 mJ である。この値は Rusterholtz によるナノ秒繰り返しパルス放電の実験^[23]で得られた放電体積を参考に、半径 2.25 mm、長さ 4 mm の円柱として換算することで求めた。放電回数 20 回、放電周波数 20 kHz を基準として、放電回数を 1 から 100 回まで、放電周波数を 0.1 から 1000 kHz まで変化させて着火過程に与える影響の比較・考察を行った。

5.3 計算結果および考察

5.3.1 着火遅れ時間の放電回数依存性

はじめに、放電の回数の違いによる着火への影響の評価を行う。図 5-2 に計算で得られた繰り返し放電における温度の時間変化を示す。放電の印加タイミングの理解のために、図 5-2 左上に線形表示における時刻に対する温度変化を抜粋して示している。なお、図 5-2 左上の矢印の大きさおよび位置は各放電における O 原子の投入量および投入タイミングと対応している。放電回数が 1 回の条件では全ての O 原子が時刻 $t=0$ s において投入されており、放電回数 8 回、および放電回数 30 回では O 原子が放電の数に応じて均等に分割され、同一周波数 (20 kHz, 間隔 50 s/pulse) で供給される。

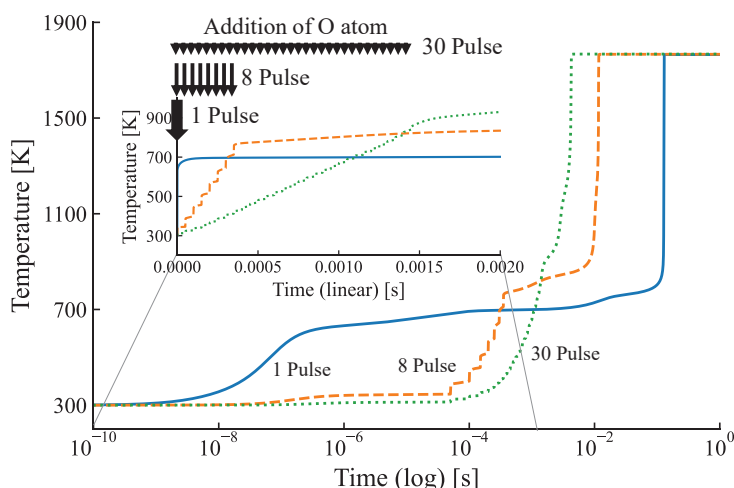


Fig. 5-2 Temperature rise caused by additions of O atoms. Left-upper box: linearized view in the duration of pulse application.

図 5-2 より、放電の数が 1 回の条件において、時刻 $t=10^{-8}$ s 以降に初めのステップ状の温度上昇が現れる。この後、 $t=10^{-6}$ s で 600 K に達した後、温度上昇の勾配は緩やかになり、 $t=10^{-1}$ s で急峻な温度上昇が生じている。放電回数が 8 回、30 回と増加するほど、放電直後の温度上昇は遅れて発生するものの着火に至るまでの時間が短くなることが分かる。図 5-2 左上に示した横軸を線形で表示した図より、複数回の放電では時間に対して線形に近い形で温度が上昇しており、放電回数の増加に伴い一回の放電で供給されるエネルギー量が低下するため、放電による温度上昇は緩やかになるが、全ての放電が終了した時刻における温度は高くなっている。結果として、放電終了後の温度が高い条件ほど早くに着火が発生している。

図 5-3 に放電回数に対する着火遅れ時間の変化を示す。放電回数が 1 回から、放電回数が増加することによって、着火遅れ時間は指数関数的な減少を示し、放電回数 30 回の条件で最小となる。その後、放電回数が増加しても着火遅れ時間が僅かに長くなることが分かる。

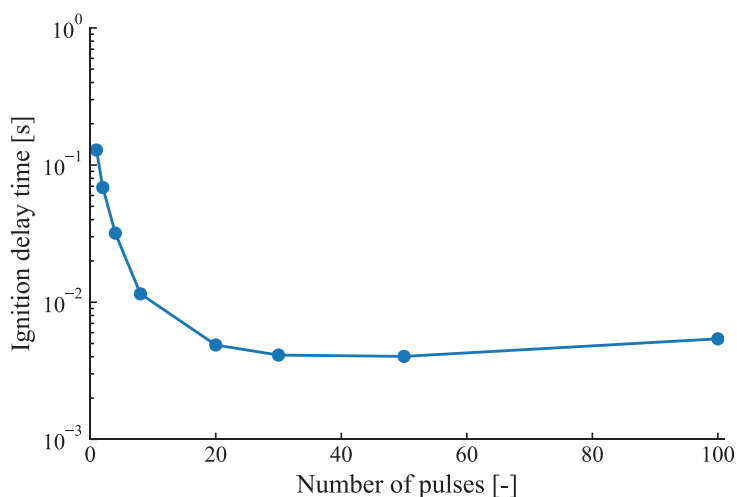


Fig. 5-3 Relation between ignition delay time and number of pulses.

図 5-4(a) ~ (d) に各放電回数における、温度及び O 原子、 H_2O_2 の濃度の時間変化を示している。図 5-4(d) の放電回数 50 回の結果では、熱着火に至るまで温度が単調に増加している。本項の解析では、放電周波数を一定として放電回数を増加させたため、図 5-2 左上に示しているように放電回数が増加するほど放電の終了する時刻が遅くなる。その結果、放電回数 50 回の条件では温度が 1000 K 以上の時刻においても O 原子が投入されており、高温酸化反応による連鎖分岐反応が支配的な時刻に O 原子を投入していることが考えられる。このことから、図 5-3 における 50 回以上の放電回数における着火遅れ時間の減少量の低減は、すでに高温になっている時刻まで O 原子の投入が遅れたことが原因であると考えられる。

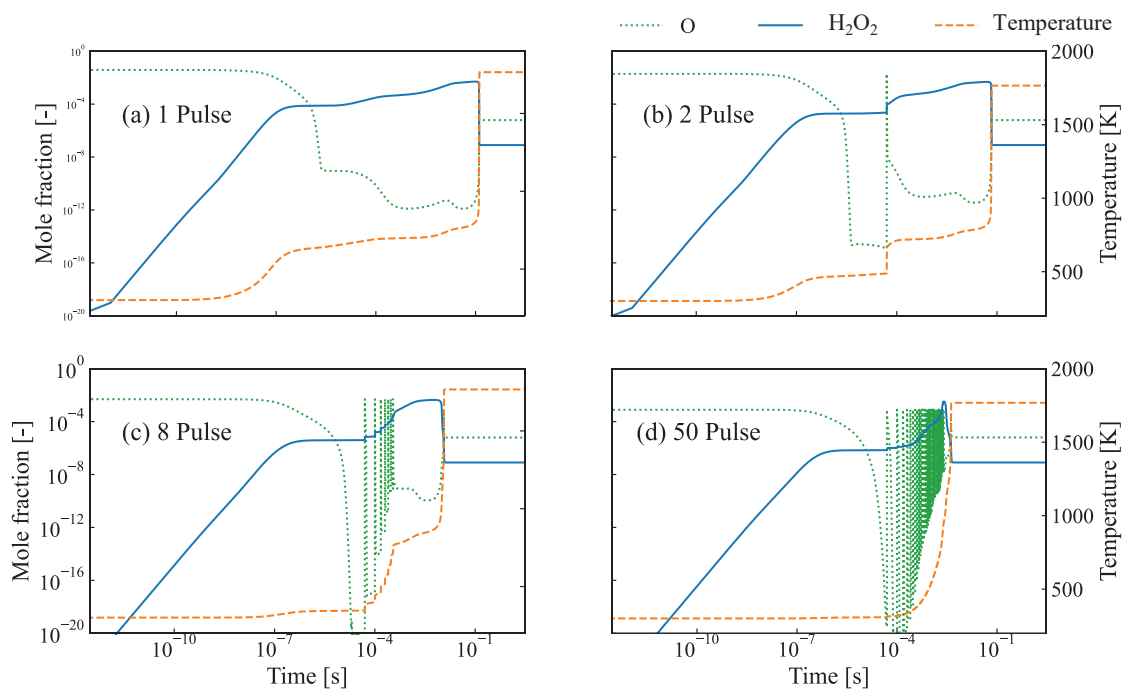


Fig. 5-4 Comparison of mole fractions of active species and temperature in different number of pulses: 1, 2, 8, 50 pulses.

5.3.2 着火遅れ時間の放電周波数依存性

図 5-5 に放電の周波数に対する着火遅れ時間の変化を示す。図 5-5 より、放電周波数 20 kHz の条件において、着火遅れ時間が最も短くなり、着火遅れ時間が特定の放電周波数において極小値を取ることが示された。このことから、本章で用いたモデルでは着火の早期化に対して最適な放電周波数が存在し、流動の時間スケールだけでなく、化学反応の時間スケールからもナノ秒繰り返しパルス放電における最適な放電周波数が存在する可能性が示された。

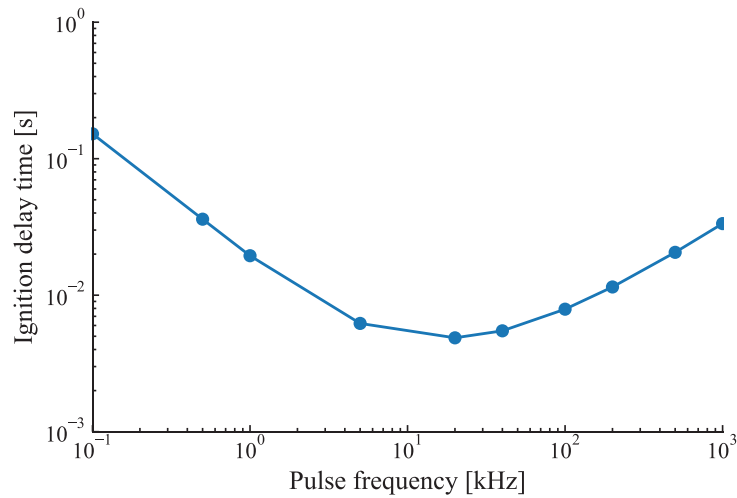


Fig. 5-5 Ignition delay time versus pulse frequency.

放電周波数に対する影響を検討するために、図 5-6 に放電周波数 0.1 kHz, 20 kHz および 1000 kHz における温度および O 原子の時間に対する変化を示す。いずれの条件においても、図 5-6 より、0.1 kHz の結果では、O 原子の繰り返し投入が終了するよりも前に熱着火が起こっていることが分かる。これは、前項における放電回数 50 回の条件と同様に、最後の放電時刻が遅れたことで、混合気の温度が十分に高くなった後に O 原子の投入がなされたことで、O 原子が連鎖分岐反応に有効に利用されることなく、着火と判断されるまでの時間が増加したと考えられる。一方で、放電周波数が高い条件である 1000 kHz の結果では、繰り返し放電の最後の放電は早期に終了するものの、着火したと判断される温度上昇は 20 kHz よりも遅く現れている。つまり、短い時間に活性化学種を多量に投入すると着火遅れ時間は長くなることを示している。このことは 4.3.1 項の放電回数を変更した条件において、1 回の放電ですべての O 原子を投入した際に着火遅れ時間が長くなることに対応している。

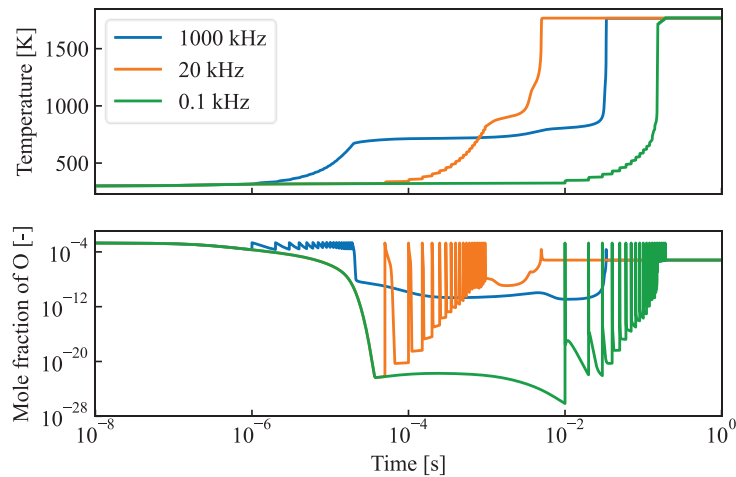
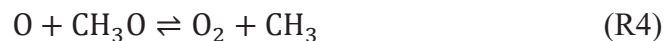


Fig. 5-6 Time history of temperature and mole fraction of O atom.

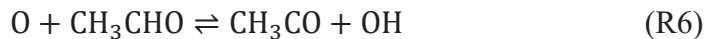
以上に示した 5.3.1 項および 5.3.2 項の結果より，放電による O 原子の投入では最適な周波数と放電回数が存在することがわかった．結果から，O 原子の投入が遅れることによって熱着火が遅れることは理解できる．しかしながら，O 原子が早期に投入されることによって熱着火が遅くなる理由については投入されたエネルギーだけを考慮しては説明することができず，化学反応経路を基にした考察が必要となる．以下では，放電周波数が高い条件において着火遅れ時間が長くなる理由について，O 原子の消費経路を基に考察を行う．

5.3.3 生成された O 原子の消費経路

放電によって生成された O 原子は主に以下の反応によって消費される．



反応(R1)は三体反応による O 原子の失活によって O₂ が生成される，反応(R2-4)においては，O 原子とラジカルが反応することによって，ラジカル一つと O₂ が生成される．以上のように，反応(R1-4)によって，ラジカル数は減少し熱を放出する．一方で，CH₂O や CH₃CHO などのアルデヒドの存在下では O 原子が介在する以下の反応によってラジカル数が増加する．



CH₂O は LTO から H₂O₂ ループへの遷移タイミングを決定する化学種でもあり、反応(R5)による CH₂O と O 原子の反応は H₂O₂ ループの一段目の反応と等価である^[21]ことから、その生成によって H₂O₂ ループを進行させることが可能である。図 5-7(a), (b)に放電周波数 20 kHz および 1000 kHz において、繰り返し放電による化学種組成の変化が十分に蓄積されていると考えられる 15 回目の放電における、主要な素反応における O 原子の消費速度を示す。15 回目の放電開始時刻を時刻ゼロとして表示している。図 5-7(a)より、放電周波数 20 kHz の条件では、O 原子と HO₂ や CH₂O, OH との反応 (R2, R3, R5) によって、O 原子が消費されていることがわかる。一方で、図 5-7 (b)に示した放電周波数 1000 kHz の条件では、O 原子は CH₃O との反応 (R4) によって消費される。また、O 原子の消費に対する CH₂O との反応 (R5) の寄与は図 5-7(a) と比較して小さく、OH は O 原子と反応 (R3) することで失われる。また、図 5-7(a), (b) において O 原子と HO₂ の反応 (R2) の寄与が周波数によらず同程度であることから、放電周波数が高い条件では、O 原子は CH₃O との反応によって消費され、放電周波数が低い条件では、O 原子と CH₂O との反応によって、OH が生成され H₂O₂ ループが促進された結果として着火遅れ時間が減少したと考えられる。

次項では、放電周波数 20 kHz において反応(R4)が減少し反応(R5)が増加したこと、すなわち、CH₃O の濃度が低く CH₂O の濃度が高くなったことの理由について考察を行う。

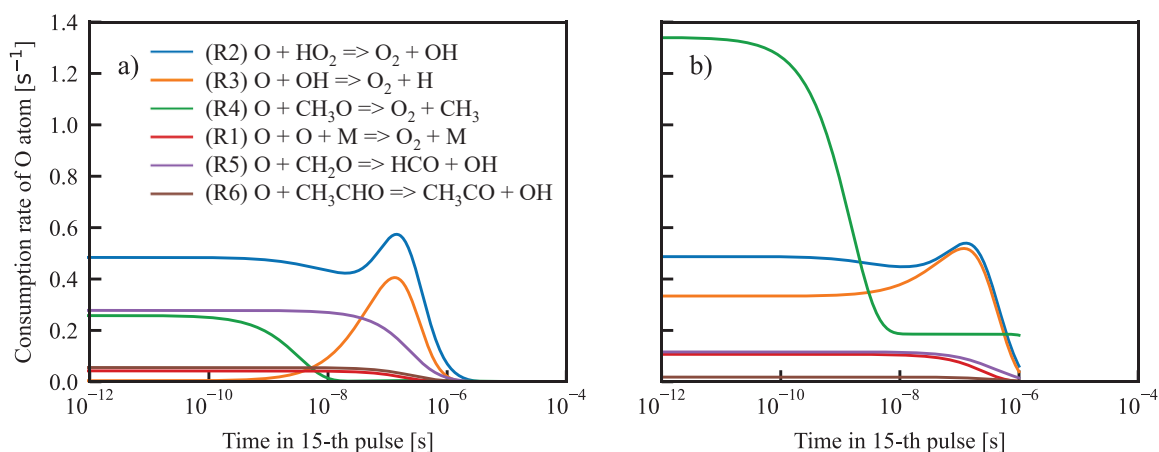


Fig. 5-7 Time history of consumption rate of O atom over a 15-th pulse. a) 20 kHz, b) 1000 kHz.

5.3.4 CH₃O のループと CH₂O の生成

図 5-8(a), (b)に, 放電周波数 20 kHz および 1000 kHz の 15 回目の放電における, CH₃O の反応に関連する科学種の組成の変化を示す. 図 5-8(a)の放電周波数 20 kHz において CH₃O の組成は, 放電後初期に減少するものの, 時刻 $t = 10^{-8}$ s からは増加に転じ, $t = 10^{-5}$ s からは減少に転じている. CH₃O の濃度変化から, 反応開始時の濃度減少から濃度増加に転じる変化と, 濃度増加から濃度減少に転じる変化に現れる 2 つの時間スケールを持っていることが分かる.

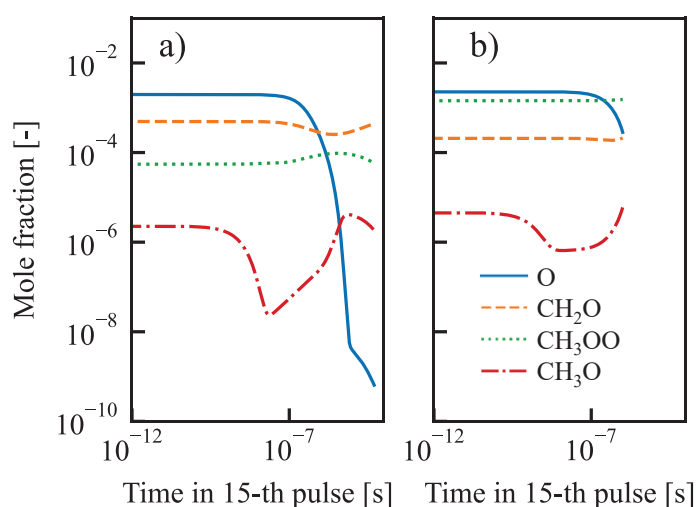
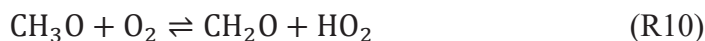


Fig. 5-8 Time history of mole fractions of species in CH₃O reactions over a 15-th pulse. a) 20 kHz, b) 1000 kHz.

図 5-8(b)より, 放電周波数 1000 kHz の条件では, 放電開始直後である時刻 $t = 0$ s における CH₃O の濃度が 20 kHz よりも高くなっている. 反応計算開始時の化学種組成の CH₃O 濃度が高いことが, 放電直後に反応(R4)による O 原子の消費につながったことが考えられる. 計算時間の経過に伴って放電周波数 1000 kHz の条件においても放電周波数 20 kHz の条件と同様に, CH₃O 濃度減少から CH₃O 濃度増加に転じていることが確認できるが, 再度の CH₃O 濃度の減少が起こる前に次の放電による O 原子の供給がなされている. この結果から, O 原子が CH₃O の増減の変化に対して投入される時刻によって, 次の放電による反応過程における CH₃O の濃度の増減を決定していると考えられる. また, CH₂O の濃度も 20 kHz の条件に比べて 1000 kHz の条件において低くなっている. 以下では, CH₃O の消費と生成の反応経路を基に CH₃O の濃度変化の時間スケールの決定要因を考察する.

以下に, 生成速度の大きい反応のうちで CH₃O の消費と生成に関与する反応 ((R4)は再掲)を示す.



R は任意のアルキルラジカルを表す. 20 kHz の条件における 15 回目の放電開始から次の放電までに, CH_3O の 67%は反応(R10)を通して CH_2O へと変化するが, 異なる反応スケールで反応が進行している. 図 5-9 に各時間スケールにおける, CH_3O からの CH_2O の生成反応の概要を示す.

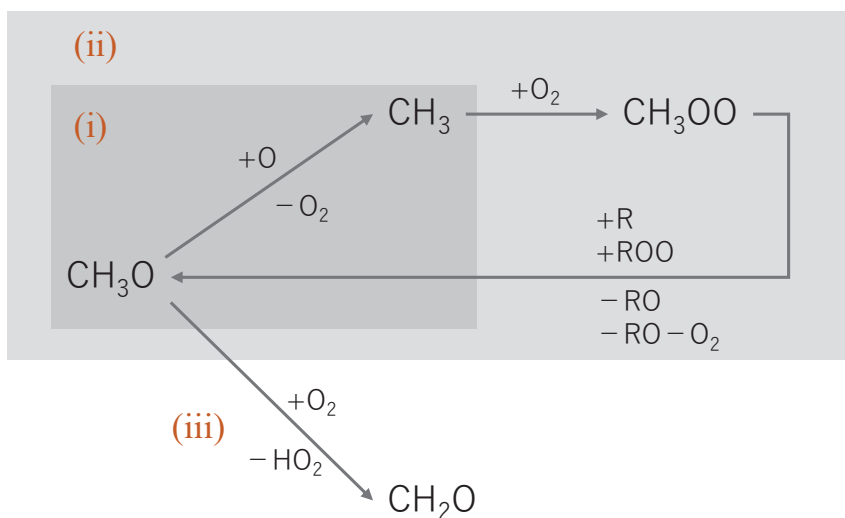


Fig. 5-9 Schematic of reaction path of CH_3O in different time scale.

CH_3O の存在下において, 投入された O 原子は反応(R4)によって消費される (図 5-9(i)). 生成された CH_3 は, (R7)の反応によって CH_3OO を生成する. 生成された CH_3OO は, R もしくはアルキルペロオキシラジカル ROO と反応して(R8, R9), 再度 CH_3O を生成するループとなる (図 5-9(ii)). ここで, CH_3O の反応ループ(R4-9)の総括反応式を示す.



反応(R11)のように, O 原子が消費され RO が生成される過程である. O 原子が十分消費され反応(R4)の反応速度が低下し CH_3O が十分蓄積されると, 反応(R10)によって CH_2O が生成

される (図 5-9 (iii)) . 4.3.3 項で述べたように, CH_2O は O 原子との反応によって H_2O_2 の生成に寄与することから, CH_2O が多く存在する時点において, 次の放電が行われることで H_2O_2 ループを経由した熱着火を早期化させる観点から望ましい. したがって, CH_3O の反応ループが終了し CH_3O から CH_2O への反応が進行する時間スケールと放電周波数の関係で, 高周波数側の着火遅れ時間が決定されていると考えられる.

図 5-8 より, 放電周波数 20 kHz の結果においては, $t=10^{-8}$ s 程度において, それまで低下していた CH_3O の濃度が上昇に転じ, $t=10^{-5}$ s 程度において再度の減少とともに CH_3OO の濃度の低下および CH_2O の濃度の上昇が確認できる. このことから, 放電周波数 20 kHz の条件においては, 図 5-9 (ii)から(iii)へと反応が推移した後に放電による O 原子の供給が行われていることが考えられる. 一方で, 放電周波数 1000 kHz の結果においては, CH_3O の濃度が上昇している過程で次の放電が発生しており, CH_2O の濃度が低く CH_3OO の濃度が高くなっている. したがって, 放電周波数 1000 kHz の条件においては, 図 5-9 (ii)の CH_3O のループが起こっている状態で次の放電による O 原子の供給が行われていることが考えられる. CH_2O の濃度に注目すると, 図 5-8(a) より放電周波数 20 kHz の条件で高くなっていることが分かる. 以上をまとめると, 放電の時間間隔が 10^{-5} s 程度, つまり放電周波数が数 10 kHz の条件において放電を行うことで, CH_3O の蓄積を経て CH_2O が十分生成された時刻において次の放電が発生することで, H_2O_2 ループを進めることによる着火遅れ時間の短縮が可能である.

5.4 結言

本章では, 放電のすべてのエネルギーが O_2 の分解による O 原子の生成に消費されると仮定することで, ナノ秒繰り返しパルス放電の点火過程を模擬したゼロ次元の反応解析を構築し, 放電周波数が着火遅れ時間に与える影響について考察を行った. 得られた結果より, 以下の結論を得た.

- 1 高圧常温条件における O 原子の投入による着火では, O 原子の消費と H_2O_2 ループの二段階の過程を経由して熱着火に至る.
- 2 O 原子の合計投入量を一定とした条件において, 放電回数の増加による着火遅れ時間の減少, および着火遅れ時間が最小となる放電周波数が存在する.
- 3 放電回数が多い, および放電周波数の大きな条件では, 放電期間が長くなることにより高温酸化反応が支配的な時刻に O 原子を投入することが着火遅れ時間の増大につながる.
- 4 放電回数が少ない, および放電周波数の高い条件においては, H_2O_2 ループの進行に必要な CH_2O との反応の代わりに CH_3O との反応によって O 原子が消費されることが着火遅れ時間を増大させる.

- 5 また、放電開始前の CH_2O の濃度は、放電の時間間隔と CH_3O の反応ループが終了する時間との競合によって決定される。

参考文献

- 1 Y. Ju, W. Sun, Plasma assisted combustion: Dynamics and chemistry, *Prog. Energy Combust. Sci.* 48 (2015) 21–83.
- 2 S.M. Starikovskaia, Plasma assisted ignition and combustion, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 39 (2006) R265–R299.
- 3 A.Y. Starikovskii, Plasma supported combustion, *Proc. Combust. Inst.* 30 (2005) 2405–2417.
- 4 W. Sun, M. Uddi, T. Ombrello, S.H. Won, C. Carter, Y. Ju, Effects of non-equilibrium plasma discharge on counterflow diffusion flame extinction, *Proc. Combust. Inst.* 33 (2011) 3211–3218.
- 5 G. Pilla, D. Galley, D.A. Lacoste, F. Lacas, D. Veynante, C.O. Laux, Stabilization of a Turbulent Premixed Flame Using a Nanosecond Repetitively Pulsed Plasma, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 34 (2006) 2471–2477.
- 6 T. Ombrello, S.H. Won, Y. Ju, S. Williams, Flame propagation enhancement by plasma excitation of oxygen. Part I: Effects of O₃, *Combust. Flame* 157 (2010) 1906–1915.
- 7 T. Ombrello, S.H. Won, Y. Ju, S. Williams, Flame propagation enhancement by plasma excitation of oxygen. Part II: Effects of O₂(a¹Δ_g), *Combust. Flame* 157 (2010) 1916–1928.
- 8 E. Takahashi, A. Kuramochi, M. Nishioka, Turbulent flame propagation enhancement by application of dielectric barrier discharge to fuel-air mixtures, *Combust. Flame* 192 (2018) 401–409.
- 9 M.A. Boumehdi, S.A. Stepanyan, P. Desgroux, G. Vanhove, S.M. Starikovskaia, Ignition of methane- and n-butane-containing mixtures at high pressures by pulsed nanosecond discharge, *Combust. Flame* 162 (2015) 1336–1349.
- 10 I.N. Kosarev, S.B. Kindysheva, I.V. Kochetov, AY. Starikovskiy, N.L. Aleksandrov, Shock-tube study of dimethyl ether ignition by high-voltage nanosecond discharge, *Combust. Flame* 203 (2019) 72–82.
- 11 S. Lovascio, T. Ombrello, J. Hayashi, S. Stepanyan, D. Xu, G.D. Stancu, C.O. Laux, Effects of pulsation frequency and energy deposition on ignition using nanosecond repetitively pulsed discharges, *Proc. Combust. Inst.* 36 (2017) 4079–4086.
- 12 S. Lovascio, J. Hayashi, S. Stepanyan, G.D. Stancu, C.O. Laux, Cumulative effect of successive nanosecond repetitively pulsed discharges on the ignition of lean mixtures, *Proc. Combust. Inst.* 37 (2019) 5553–5560.
- 13 S.S. Shy, Y.R. Chen, B. Lin, A. Maznoy, Ignition enhancement and deterioration by nanosecond repetitively pulsed discharges in a randomly-stirred lean n-butane/air mixture at various inter-electrode gaps, *Combust. Flame* 231 (2021) 111506.
- 14 森井 雄飛, 鈴木 麻友, 中村 寿, 丸田 薫, 一次元数値流体解析を用いたナノ秒パルス放電プラズマによる着火過程の調査, 第 57 回燃焼シンポジウム講演原稿, 北海道 (2019) SP0020195124.

- 15 M. Castela, S. Stepanyan, B. Fiorina, A. Coussement, O. Gicquel, N. Darabiha, C.O. Laux, A 3-D DNS and experimental study of the effect of the recirculating flow pattern inside a reactive kernel produced by nanosecond plasma discharges in a methane-air mixture, *Proc. Combust. Inst.* 36 (2017) 4095–4193.
- 16 N.A. Popov, Fast gas heating in a nitrogen–oxygen discharge plasma: I. Kinetic mechanism, *J. Phys. D* 44 (2011) 285201.
- 17 N.A. Popov, Kinetics of plasma-assisted combustion: effect of non-equilibrium excitation on the ignition and oxidation of combustible mixtures, *Plasma Sources Sci. Technol.* 25 (2016) 043002.
- 18 Pancheshnyi, S., Eismann, B., Hagelaar, G.J.M., and Pitchford L.C., computer code ZDPlasKin. <http://www.zdplaskin.laplace.univ-tlse.fr/>.
- 19 A.E. Luts, R.J. Kee, J.A. Miller, SENKIN: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics With Sensitivity Analysis, Report No. SAND87-8248, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, USA, 1992.
- 20 X. Mao, A. Rousoo, Q. Chen, Y. Ju, Numerical modeling of ignition enhancement of CH₄/O₂/He mixtures using a hybrid repetitive nanosecond and DC discharge, *Proc. Combust. Inst.* 37 (2019) 5545–5552.
- 21 安東 弘光, 酒井 康行, 桑原 一成, プラズマ支援燃焼の化学反応メカニズム: プラズマサポートによる着火遅れ短縮の可能性(<小特集>プラズマ支援燃焼の現状と展望), *プラズマ・核融合学会誌* 89 (2013) 220–224.
- 22 S. Stepanyan, N. Minesi, A. Tibère-Inglesse, A. Salmon, G.D. Stancu, C.O. Laux, Spatial evolution of the plasma kernel produced by nanosecond discharges in air, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 52 (2019) 295203.
- 23 D.L. Rusterholtz, D.A. Lacoste, G.D. Stancu, D.Z. Pai, C.O. Laux, Ultrafast heating and oxygen dissociation in atmospheric pressure air by nanosecond repetitively pulsed discharges, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46 (2013) 464010.
- 24 Miyoshi, A., KUCRS software library, revision 2011.01.07, <http://akrmys.com/KUCRS/>.
- 25 E.R. Ritter, J.W. Bozzelli, THERM: Thermodynamic property estimation for gas phase radicals and molecules, *Int. J. Chem. Kinet.* 23 (1991) 767–778.
- 26 K. Fieweger, R. Blumenthal, G. Adomeit, Self-ignition of S.I. engine model fuels: A shock tube investigation at high pressure, *Combust. Flame* 109 (1997) 599–619.
- 27 K. Kuwahara, T. Tada, H. Tanaka, T. Sako, M. Furutani, Y. Sakai, H. Ando, Chemical Kinetics Study on Small-Alkane Ignition Process to Design Optimum Methane-Based Blend for HCCI, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 7 (2014) 390–411.
- 28 H. Tanaka, K. Kobayashi, T. Sako, Y. Sakai, M. Furutani, K. Kuwahara, Ignition Characteristics of Ethane and Its Roles in Natural Gas for HCCI Engine Operation, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 8 (2015) 307–328.

第6章 結 論

世界の 1 次エネルギーの 80%以上は二酸化炭素の排出を伴う化石燃料の燃焼によって発生しており、これを削減するためには、燃焼機器の効率を向上するだけでなく、二酸化炭素を排出しない代替燃料への移行が必要となる。水素は将来の燃料として有望視されているが、水素を輸送・貯蔵するための適切な媒体が必要となる。アンモニアが水素キャリアとして注目されている。アンモニアの直接燃焼には、炭化水素系燃料と比較して NO_x の排出量が高いこと、層流燃焼速度が低く着火遅れ時間が短いなどの燃焼特性が低いことの二つの問題があり、NO_x の排出を抑制しながら燃焼を促進する手法が必要となる。また、火花点火式内燃機関や発電や推進のためのガスタービン燃焼器において、NO_x を低減しながら熱効率を向上する手法として超希薄燃焼が注目されている。超希薄燃焼を実現するうえでの課題は燃焼不安定性であり、優れた火炎安定化手法の開発が安定した超希薄燃焼の開発にとって重要である。

近年、新しい燃焼手法として電界および非平衡プラズマを用いた燃焼支援が注目されている。放電によって発生する非平衡プラズマによって化学反動的に燃焼を促進することが可能である一方で、電界では、イオンや電子に対して作用するクーロン力によって輸送過程に影響が及ぼされる。電界が火炎に与える影響が 1800 年代から報告されてきたものの、その影響のメカニズムは十分明らかにされていない。非平衡プラズマの化学反応については、衝突団面積データベースだけでなく反応解析コードが整理されてきており、燃焼の反応と非平衡プラズマの化学反応をともに取り扱う化学反応モデルを作成することによって、より詳細な反応経路への影響が明らかにされ始めている。しかしながら、非平衡プラズマの化学反応がアンモニアや繰り返し放電における燃焼特性に及ぼす影響は未解明である。

このような研究の状況をふまえ、はじめに、ブレイクダウン閾値を超えない電界を用いた制御の可能性を調べるために、電界が火炎伝播に与える影響を実験的に調べた。次に、放電によって発生する非平衡プラズマの化学反応の効果に注目し、層流燃焼速度や着火遅れ時間などの燃焼の評価指標に対する影響を検討した。最も基本的な一次元の平面予混合火炎伝播とゼロ次元の着火を対象として、放電により発生するプラズマの化学反応を考慮した反応メカニズムの構築を行った。非平衡プラズマ支援燃焼の反応経路と火炎構造に対する影響を詳しく調べ、燃焼の制御手法の確立につながるより深い理解を得ることを目的とした。

各章で得られた主な結果を要約すれば次のようになる。

第 2 章では、電界を衝突流れに形成された平面予混合火炎に印加することによって、火炎位置の移動と発光強度の変化を計測した。電界の極性に関わらず、電界の印加は火炎を上方向に移動させる結果が得られた。負の電圧を印加した条件においては、主にイオン風の影響によって火炎が上方向に移動していると考えられる。一方で、正の電圧を印加した条件では、火炎はイオン風の影響で予測された方向と反対側に移動した。電界が印加され

ると、火炎は変形し、反応領域が未燃側に広がった。このことは、電界によって発生するイオン風によって火炎の流動に対して影響を及ぼすことが可能であることを示している。しかしながら、 CH^* 自発光強度の変化と火炎位置の考察より、反応を促進及び抑制して層流燃焼速度を変更するということは難しいことが示された。反応に対して影響を及ぼすためには放電を行う必要があることが明らかとなった。

第3章では、非平衡プラズマの印加がアンモニアの層流燃焼速度に与える影響についての反応解析を行った。反応計算の結果、非平衡プラズマの放電後に小さな温度上昇が発生し、断熱火炎温度もまた上昇することが示された。反応解析の結果、非平衡プラズマによる放電によって生成されたH原子とO原子がOHラジカルを生成することが明らかとなった。生成されたOHラジカルはアンモニア燃焼の連鎖開始反応を通して低温でのアンモニアの分解を促進する。さらに、当量比が増加するほど、同じ電界の印加時間における層流燃焼速度の上昇率は大きくなる。また、非平衡プラズマ支援燃焼と予熱燃焼の比較により、非平衡プラズマ支援燃焼においては質量流束が増加し、火炎帯厚みが減少することが示された。

第4章では、非平衡プラズマによるアンモニア自着火の反応促進メカニズムを明らかにするために、 $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{O}_2$ 混合気のプラズマ反応リストを作成して二段階の反応計算を行った。結果より、電界の印加時間が増加に伴いアンモニアの着火遅れ時間が減少することがわかった。感度解析の結果、O原子の効果に加えて、非平衡プラズマの反応で生成されたH原子がアンモニアの着火遅れ時間の減少に重要であり、 $\text{O}_2(\text{a}1)$ や $\text{O}_2(\text{b}1)$ などの電氣的に励起された O_2 も有効であった。反応経路解析より、電氣的に励起された N_2 の衝突脱励起反応と、電氣的に励起された O_2 の前期解離によって生成されたO原子に加えて、電氣的に励起された NH_3 の前期解離によって生成されたH原子が重要であることが示された。

第5章では、ナノ秒繰り返しパルス放電を模擬したゼロ次元の反応解析を行い、放電周波数が着火遅れ時間に与える影響を調べた。解析結果より、高压常温条件におけるO原子の投入による着火では、O原子の消費と H_2O_2 ループの二段階の過程を経由して熱着火に至ることが分かった。O原子の合計投入量を一定とした繰り返し供給の解析を行い、反応計算においても実験と同様に、着火遅れ時間が最小となる放電周波数が存在することが示された。放電回数が多い、および放電周波数の大きな条件では、放電期間が長くなったことにより高温酸化反応が支配的な時刻にO原子を投入したことが着火遅れ時間の増大につながった。放電回数が少ない、および放電周波数の高い条件においては、 H_2O_2 ループの進行に必要な CH_2O との反応の代わりに CH_3O との反応によってO原子が消費されたことが着火遅れ時間の増大につながった。また、放電開始前の CH_2O の濃度は、放電の時間間隔と CH_3O の反応ループが終了する時間との競合によって決定されることが示された。

以上のように、放電を用いて反応を促進することによって層流燃焼速度の上昇と着火遅れ時間の短縮が可能であり、電子衝突反応によって分子を電氣的に励起することによって、OやHなどの原子を生成することが燃焼反応の進行に重要であることが明らかとなった。

アンモニアの反応では電子衝突反応によるアンモニアおよび酸素、窒素の電氣的励起反応が重要である。炭化水素系燃料では酸素および窒素に対する電氣的励起反応が重要であると報告されており、希薄条件での放電が望ましいとされているが、アンモニアについては燃料過濃条件での放電もまた有効であることを示唆している。このことは、未燃アンモニアとNO_xの生成量を同時に低減する必要があるために、希薄燃焼が必ずしも適当とは言えないアンモニア燃料の実用実機にとっては望ましい傾向であると考えられる。

また、繰り返し放電の解析によって、放電による活性化学種の生成過程だけではなく、その後の熱着火に至るまでのH₂O₂ループに対する活性化学種の反応経路もまた、着火遅れ時間の短縮に重要であることが示された。これらの結果を一般的な知見に展開するためには、高級炭化水素に対して高い解像度の反応計算を行い、プラズマと燃焼の反応を同時に取り扱った反応経路解析や感度解析が必要となる。したがって、詳細な反応機構を利用しながらも、実用的な時間で計算可能とするための、計算負荷低減の手法が求められる。

記号表

第 2 章

I_{\max} CH*自発光の幅

第 3 章

A 前指数因子
 E 活性化エネルギー
 E 電界強度
 E/N 換算電界
 k 反応速度定数
 N 分子数密度
 $NH_3(0)$ 放電開始時刻の NH_3 のモル分率
 $NH_3(p)$ 計算時刻の NH_3 のモル分率
 R 一般気体定数
 T_e 電子温度
 T_g ガス温度
 T_b 断熱火炎温度
 T_u 未燃ガスの温度
 X 混合気モル分率
 β 温度指数
 δ 火炎帯厚み
 σ 電子衝突反応の衝突断面積
 χ_{NH_3} アンモニアの分解率

第 4 章

j 反応の番号
 j_{\max} 考慮している反応の数
 $[N_e]$ 電子の数密度
 N_{gas} 重粒子の数密度
 P_{elast} 弾性衝突による電力の消費
 R_j j 番目の反応の反応速度
 t 時間
 t_{plasma} プラズマ反応解析の計算時間
 t_{comb} 燃焼反応解析の計算時間
 T_{gas} ガス温度

X_i	モル分率
γ	比熱比
$\delta\epsilon_j$	j 番目の反応の発熱量
τ_{ign}	着火遅れ時間
$\tau_{\text{ign}}(0.5*X_i)$	モル分率を半分にしたときの着火遅れ時間

関連公表論文

第 2 章

- [1]. Akira Shioyoke, Yuki Fujita, Hiroshi Kawanabe, and Jun Hayashi, Effects of the DC Electric Field on a Premixed Flat Flame Formed in an Impinging Flow, 14th Asia-Pacific Conference on Combustion, Kaohsiung, Taiwan, May 2023.

第 3 章

- [2]. Akira Shioyoke, Jun Hayashi, Ryuichi Murai, Noriaki Nakatsuka, and Fumiteru Akamatsu, Numerical investigation on effects of nonequilibrium plasma on laminar burning velocity of ammonia flame, *Energy & Fuels*, ACS Publications, Vol. 32, No. 3, pp. 3824–3832, 2018.

第 4 章

- [3]. Akira Shioyoke, Jun Hayashi, Ryuichi Murai, and Fumiteru Akamatsu, Effects of the non-equilibrium plasma on the chemical reaction regarding ignition delay of ammonia flame, *Grand Renewable Energy* 2018, a90670, Yokohama, Japan, June 2018.

第 5 章

- [4]. 汐除 明, 林 潤, 川那辺洋, 活性化学種の繰り返し供給における着火遅れ時間の周波数依存性に関する反応解析, *日本燃焼学会誌*, 第 64 巻, 209 号, 2022 年.

付録

Table A Plasma reactions related to ammonia combined to N₂/O₂ complete reaction list.

No.	Reaction	Rate coefficient [cm ³ s ⁻¹]	Ref.
Excitation of electronic levels by electron impact and pre-dissociation			
R1	e + NH ₃ → e + NH ₃ (e1) e + NH ₂ + H	BOLSIG NH ₃ -> NH ₃ (e1)(5.72eV)	[1]
R2	e + NH ₃ → e + NH ₃ (e2) e + NH + 2H	BOLSIG NH ₃ -> NH ₃ (e2)(8.65eV)	[1]
Ionization by electron impact			
R3	e + NH ₃ → e + e + NH ₃ ⁺	BOLSIG NH ₃ -> NH ₃ ⁺	[2]
R4	e + NH ₃ → e + e + NH ₂ + H ⁺	BOLSIG NH ₃ -> NH ₂ + H ⁺	[3]
R5	e + NH ₃ → e + e + NH + H ²⁺	BOLSIG NH ₃ -> NH + H ₂ ⁺	[3]
Electron-ion recombination			
R6	e + NH ₄ ⁺ → H + H + NH ₂	3.00×10 ⁻⁷	[4]
Electron attachment			
R7	e + NH ₃ → NH ₂ + H ⁻	BOLSIG NH ₃ -> NH ₂ + H ⁻	[2]
Quenching and excitation of N ₂			
R8	N ₂ (A3) + H → N ₂ + H	5.0×10 ⁻¹¹	[5]
R9	N ₂ (A3) + H ₂ → N ₂ + 2H	2.0×10 ⁻¹⁰	[5]
R10	N ₂ (A3) + NH ₃ → N ₂ + NH ₃	1.6×10 ⁻¹⁰	[5]
R11	N ₂ (B3) + H ₂ → N ₂ (A3) + H ₂	2.5×10 ⁻¹¹	[5]
R12	N ₂ (a`1) + H → N ₂ + H	1.5×10 ⁻¹¹	[5]
R13	N ₂ (a`1) + H ₂ → N ₂ + H ₂	2.6×10 ⁻¹¹	[5]
Deactivation of N metastable state			
R14	N(2D) + H ₂ → H + NH	2.3×10 ⁻¹²	[5]
R15	N(2D) + NH ₃ → NH + NH ₂	1.1×10 ⁻¹⁰	[5]
R16	N(2P) + H ₂ → H + NH	2.5×10 ⁻¹⁴	[5]
Bimolecular nitrogen-hydrogen reactions			
R17	H + NH → N + H ₂	5.4×10 ⁻¹¹ exp(-165/T _{gas})	[5]
R18	H + NH ₂ → NH + H ₂	6.6×10 ⁻¹¹ exp(-1840/T _{gas})	[5]
R19	H + NH ₃ → NH ₂ + H ₂	8.4×10 ⁻¹⁴ (T _{gas} /300) ^{4.1} exp(- 4760/T _{gas})	[5]
R20	H ₂ + NH ₂ → NH ₃ + H	5.4×10 ⁻¹¹ exp(-6492/T _{gas})	[5]

R21	$N + NH \rightarrow N_2 + H$	5.0×10^{-11}	[5]
R22	$N + NH_2 \rightarrow N_2 + 2H$	1.2×10^{-10}	[5]
R23	$N + NH_2 \rightarrow N_2 + H_2$	1.2×10^{-10}	[5]
R24	$NH + NH \rightarrow N + NH_2$	$1.7 \times 10^{-12} (T_{\text{gas}}/300)^{1.5}$	[5]
R25	$NH + NH \rightarrow N_2 + 2H$	8.5×10^{-11}	[5]
R26	$NH + NH \rightarrow N_2 + H_2$	$5.0 \times 10^{-14} (T_{\text{gas}}/300)$	[5]
R27	$NH + NH_2 \rightarrow NH_3 + N$	1.66×10^{-12}	[5]
R28	$H + NH_2 \rightarrow NH_3$	1.0×10^{-13}	[6]
R29	$NH_2 + NH_2 \rightarrow NH + NH_3$	1.4×10^{-12}	[6]
Recombination of nitrogen-oxygen molecules			
R30	$N + N + @M \rightarrow N_2 + @M$ $@M = N_2 \text{ H}_2 \text{ NH}_3$	$2.4 \times 10^{-36} \exp(500/T_{\text{gas}})$	[5]
R31	$H + H + H_2 \rightarrow H_2 + H_2$	$2.3 \times 10^{-35} (300/T_{\text{gas}})^{0.6}$	[5]
R32	$H + H + N_2 \rightarrow H_2 + N_2$	$2.2 \times 10^{-35} (300/T_{\text{gas}})$	[5]
R33	$N + H + @M \rightarrow NH + @M$ $@M = N_2 \text{ H}_2 \text{ NH}_3$	2.6×10^{-36}	[5]
R34	$N + H_2 + @M \rightarrow NH_2 + @M$ $@M = N_2 \text{ H}_2 \text{ NH}_3$	2.6×10^{-37}	[5]
R35	$H + NH + @M \rightarrow NH_2 + @M$ $@M = N_2 \text{ H}_2 \text{ NH}_3$	2.6×10^{-35}	[5]
R36	$H + NH_2 + @M \rightarrow NH_3 + @M$ $@M = N_2 \text{ H}_2 \text{ NH}_3$	1.4×10^{-32}	[5]
R37	$NH + H_2 + @M \rightarrow NH_3 + @M$ $@M = N_2 \text{ H}_2 \text{ NH}_3$	$6.5 \times 10^{-38} (T_{\text{gas}}/300) \exp(1700/T_{\text{gas}})$	[5]
Positive ion reactions			
R38	$N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H$	5.0×10^{-10}	[5]
R39	$N^+ + NH_3 \rightarrow NH_2^+ + NH$	4.7×10^{-10}	[5]
R40	$N^+ + NH_3 \rightarrow N_2H^+ + H_2$	2.12×10^{-10}	[5]
R41	$H^+ + NH_3 \rightarrow NH_3^+ + H$	5.20×10^{-9}	[5]
R42	$H_2^+ + H \rightarrow H_2 + H^+$	6.40×10^{-10}	[5]
R43	$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$	2.00×10^{-9}	[5]
R44	$H_2^+ + NH_3 \rightarrow NH_3^+ + H_2$	5.70×10^{-9}	[5]
R45	$H_2^+ + N_2 \rightarrow N_2H^+ + H$	2.00×10^{-9}	[5]
R46	$NH^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + N$	1.85×10^{-10}	[5]

R47	$\text{NH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_2^+ + \text{H}$	1.05×10^{-9}	[5]
R48	$\text{NH}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}^+ + \text{NH}_3$	1.80×10^{-9}	[5]
R49	$\text{NH}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{N}$	6.00×10^{-10}	[5]
R50	$\text{NH}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}^+ + \text{N}$	6.50×10^{-10}	[5]
R51	$\text{NH}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H}$	1.95×10^{-10}	[5]
R52	$\text{NH}_2^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{NH}_2$	1.15×10^{-9}	[5]
R53	$\text{NH}_2^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}$	1.15×10^{-9}	[5]
R54	$\text{N}_2\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{N}_2$	2.3×10^{-9}	[5]
R55	$\text{N}_2^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_3^+$	1.14×10^{-9}	[7]
R56	$\text{N}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N} + \text{NH}_3^+$	2.39×10^{-9}	[7]
R57	$\text{O}_2^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NH}_3^+$	9.96×10^{-10}	[7]
R58	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	2.49×10^{-9}	[7]
R59	$\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$	2.20×10^{-9}	[6]
R60	$\text{NH}_3^+ + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_2^+$	1.00×10^{-9}	[6]
Ion-ion recombination			
R61	$\text{NH}_3^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{O}_2$	$3.47 \times 10^{-6} T_e^{-0.5}$	[7]
R62	$\text{NH}_3^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{O}$	$3.47 \times 10^{-6} T_e^{-0.5}$	[7]
R63	$\text{NH}_3^+ + \text{O}_3^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{O}_3$	$3.47 \times 10^{-6} T_e^{-0.5}$	[7]
R64	$\text{NH}_3^+ + \text{NO}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NO}$	$3.47 \times 10^{-6} T_e^{-0.5}$	[7]
R65	$\text{NH}_3^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NO}_2$	$3.47 \times 10^{-6} T_e^{-0.5}$	[7]
R66	$\text{NH}_3^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NO}_3$	$3.47 \times 10^{-6} T_e^{-0.5}$	[7]
R67	$\text{NH}_3^+ + \text{N}_2\text{O}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O}$	$3.47 \times 10^{-6} T_e^{-0.5}$	[7]
R68	$\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}$	2.99×10^{-6}	[4]
R69	$\text{H}^- + \text{H}_2^+ \rightarrow 3\text{H}$	$2 \times 10^{-7} (300/T_{\text{gas}})$	[5]
R70	$\text{H}^- + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}$	$2 \times 10^{-7} (300/T_{\text{gas}})$	[5]
R71	$\text{H}^- + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}_2 + \text{H} + 1.483\text{d1_eV}$	$2 \times 10^{-7} (300/T_{\text{gas}})$	[5]
R72	$\text{H}^- + \text{N}_4^+ \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{H}$	$2 \times 10^{-7} (300/T_{\text{gas}})$	[5]
R73	$\text{H}^- + \text{N}_2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2$	$2 \times 10^{-7} (300/T_{\text{gas}})$	[5]
R74	$\text{H}^- + \text{H}_2^+ + @\text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H} + @\text{M}$ @M = N ₂ H ₂ NH ₃	$5 \times 10^{-28} (300/T_{\text{gas}})^{2.5}$	[5]
R75	$\text{H}^- + \text{H}_3^+ + @\text{M} \rightarrow 2\text{H}_2 + @\text{M}$ @M = N ₂ H ₂ NH ₃	$5 \times 10^{-28} (300/T_{\text{gas}})^{2.5}$	[5]
R76	$\text{H}^- + \text{N}_2^+ + @\text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H} + @\text{M}$ @M = N ₂ H ₂ NH ₃	$5 \times 10^{-28} (300/T_{\text{gas}})^{2.5}$	[5]

R77	$\text{H}^- + \text{N}_4^+ + @\text{M} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{H} + @\text{M}$	$5 \times 10^{-28} (300/T_{\text{gas}})^{2.5}$	[5]
	@M = N ₂ H ₂ NH ₃		
R78	$\text{H}^- + \text{N}_2\text{H}^+ + @\text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2 + @\text{M}$	$5 \times 10^{-28} (300/T_{\text{gas}})^{2.5}$	[5]
	@M = N ₂ H ₂ NH ₃		

参考文献

1. M. Yousfi, M.D. Benabdessadok, Boltzmann equation analysis of electron-molecule collision cross sections in water vapor and ammonia, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 6619–6630.
2. Morgan database, Lxcat. (2017).
3. R. Rejoub, B.G. Lindsay, R.F. Stebbings, Electron-impact ionization of NH₃ and ND₃, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 5053–5058.
4. A.N. Hayhurst, S.G. Taylor, The ions in fuel-rich hydrogen flames with added ammonia: measurements of the proton affinity of NH₃ and the enthalpy of monohydration of NH₄⁺, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 561–570.
5. J. Hong, S. Pancheshnyi, E. Tam, J.J. Lowke, S. Praver, A.B. Murphy, Kinetic modelling of NH₃ production in N₂–H₂ non-equilibrium atmospheric-pressure plasma catalysis, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 (2017) 154005.
6. M. Bavafa, H. Ilati, B. Rashidian, Comprehensive simulation of the effects of process conditions on plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon nitride, *Semicond. Sci. Technol.* 23 (2008) 095023.
7. A.M. Starik, N.S. Titova, Kinetics of ion formation in the volumetric reaction of methane with air, *Combust. Explos. Shock Waves.* 38 (2002) 253–268.

謝辞

本論文は、京都大学エネルギー科学研究科 川那辺 洋 教授および大阪大学工学研究科 赤松 史光 教授のご指導の下で行った研究成果をまとめたものです。

本論文をまとめるにあたり、京都大学エネルギー科学研究科 川那辺 洋 教授、林 潤 教授、今谷 勝次 教授、堀部 直人 准教授には本論文の校閲とご指導いただきましたことを厚く御礼申し上げます。特に、終始懇切丁寧なご指導とご助言をいただきました、川那辺 洋 教授に心から感謝の意を表します。林 潤 教授には、共同研究者として懇切丁寧なご指導、有益なご助言と数々の激励を賜りました。心から感謝の意を表します。堀部 直人 准教授には、実験計画や方法について懇切なご指導、ご鞭撻をいただきましたことに感謝の意を表します。

本研究を行うにあたり適切な指導と有益なご助言を数多くいただきました、京都大学 石山 拓二 名誉教授、大阪大学工学研究科 赤松 史光 教授、村井 隆一 先生、澤田 晋也 助教、三菱電機 井上 貴裕 氏に感謝いたします。赤松 史光 教授には、適切なご指導お鞭撻を賜っただけでなく、大阪大学を離れたのちも折に触れて声をかけていただきました。心より感謝申し上げます。村井 隆一 先生、井上 貴裕 氏には電気工学の立場からご助言、ご協力を賜り、心から感謝申し上げます。

京都大学エネルギー科学研究科燃焼・動力工学研究室の皆様には数々のご援助、ご協力をいただきました。この場において皆様に心から御礼申し上げます。Zhichao Bao 氏、佐古 憲孝 氏、Hyun Jo 氏、Saurabh Agrawal 氏、Ghazian Amin Bin Mukhtar 氏、Huang Ching-Kang 氏は、時を同じくして燃焼・動力工学研究室の博士後期課程に在籍し、刺激を受けながら研究を行うことができました。また、実験を共にした田附 勇人 氏、藤田 侑己 氏、後藤 駿介 氏に感謝いたします。

エネルギー変換科学専攻事務 篁 和嘉子 様、奥山 未希 様、および大阪大学燃焼工学研究室 特任事務職員 山田 恵美 様をはじめ、事務室の皆様には多くの面でお世話になりました。ここに感謝の意を示します。

最後に長年にわたる学生生活を支え温かく見守ってくれた両親と、私の研究に打ち込める環境を物心両面から支援してくれた舍川さんに心から感謝の意を表します。

2024年2月
汐除 明